I-tetragonale ternäre Boride

Honor - Peter Gerster

1978

I-tetragonale ternäre Boride

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Honor-Peter Gerster

aus

Regensburg

München 1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.1978

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1974 bis Oktober 1977 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich an dieser Stelle für viele wertvolle Anregungen, seinen freundschaftlichen Rat und sein stetiges Interesse danken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzfassung	1
2.	Strukturchemische Grundlagen, Beschreibung der wichtigsten Bor- und borreichen Boridphasen, supraleitender Boride und Übergangsmetallcarbide und -nitride, sowie der binären und ternären Verbindungen des Bors mit Kohlenstoff, Stickstoff, Titan und Vanadium	3
2.1.	Das Element Bor im dreidimensionalen Kristallverband	3
2.2.	Die Strukturen des elementaren Bors und die sich von diesen ableitenden Boridphasen	8
2.2.1.	Das α-rhomboedrische Bor und das rhomboedrische Borcarbid	8
2.2.2.	Das ß-rhomboedrische Bor	12
2.2.3.	Das II-tetragonale Bor und davon ableitbare Boride	15
2.2.4.	Das amorphe Bor	16
2.3.	Borreiche Boride mit Ikosaederstruktur	16
2.3.1.	Boride mit dem Kristallgitter des I-tetragonalen Bors	16
2.3.2.	Borreiche Aluminiumboride, Aluminiumcarboboride und verwandte Verbindungen	22
2.4.	Supraleitende borreiche Boride und supraleitende Übergangsmetallcarbide bzw. Übergangsmetallnitride	25
2.4.1.	Einleitung	25
2.4.2.	Supraleitende borreiche Boride	26
2.4.3.	Supraleitende Übergangsmetallcarbide und Übergangsmetallnitride mit NaCl-Struktur	27
2.5.	Das System Bor-Kohlenstoff	30
2.6.	Das System Bor-Stickstoff	31
2.7.	Das System Bor-Titan	33

2.8. Das System Bor-Vanadium 35

2.9. Die ternären Systeme B-C-Ti, B-N-Ti, B-C-V und B-N-V 36

3. Aufgabenstellung 37

4. Beschreibung und Interpretation der präparativen Arbeiten 39

4.1. Abscheidung von röntgenamorphem Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol 39

4.2. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen 41

4.2.1. Pyrolysen von BCl_3/H_2-Gemischen 41

4.2.2. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/H_2$-Gemischen 42

4.2.3. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen 43

4.2.4. Zusammenfassung 51

4.3. Pyrolysen von $BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen 55

4.3.1. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen 55

4.3.2. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen 55

4.3.3. Zusammenfassung 59

4.4. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen 62

4.4.1. Pyrolysen von $BCl_3/N_2/H_2$-Gemischen 62

4.4.2. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen 63

4.4.3. Zusammenfassung 68

4.5. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/N_2/H_2$-Gemischen 72

5. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 75

5.1. Die I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Titan-Phase 76

5.1.1. Strukturaufklärung 76

5.1.2. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ 81

5.2. Die I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase 90

5.2.1. Strukturaufklärung 90

5.2.2. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$ 97

5.3. Die I-tetragonale Bor-Stickstoff-Titan-Phase 100

5.3.1.	Strukturaufklärung	100
5.3.1.1.	Strukturrechnung in Raumgruppe $P4_2/nnm$	103
5.3.1.2.	Strukturrechnung in Raumgruppe $P\bar{4}2m$	105
5.3.2.	Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4N_{1,4}Ti_{1,22}$ bzw. $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$	110
5.4.	Vergleich und Diskussion der Strukturmodelle	119
6.	Zusammenfassung	125
7.	Die Versuchsapparaturen und die Durchführung der Versuche	133
7.1.	Verfahren und Apparatur zum Überziehen der Graphitsubstrate mit Bornitrid	133
7.2.	Verfahren und Apparatur zur Kopyrolyse von $BCl_3/TiCl_4(VCl_4)/CHCl_3(N_2)/H_2$-Gemischen	135
8.	Ausgangssubstanzen	140
9.	Verfahren zur Charakterisierung der Produkte	141
9.1.	Mikroskopische Untersuchungen	141
9.2.	Dichtebestimmungen	142
9.3.	Analytische Untersuchungsverfahren	142
9.4.	Röntgenographische Untersuchungsverfahren	144
9.4.1.	Pulveraufnahmen	144
9.4.2.	Einkristalluntersuchungen nach der Filmmethode	144
9.4.3.	Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer	145
9.5.	Rechnerische Verfahren	146
9.5.1.	Korrektur der Reflexintensitäten	146
9.5.2.	Fourier- und Differenzfouriersynthesen	147
9.5.3.	Strukturverfeinerungen	148
10.	Beschreibung der Versuche 1-57	149

11. Anhang 167

11.1. Tabellen der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturamplituden 167

11.2. Tabellen der ϑ- und d-Werte aller dargestellten Phasen 175

12. Literaturverzeichnis 184

1. Kurzfassung

a) Die polymorphen Formen des elementaren Bors sowie die borreichen Boride mit Ikosaederstruktur wurden in einem Einleitungskapitel untersucht. Einen Schwerpunkt bildete die Beschreibung von Metallboriden, deren Strukturen sich von bekannten Bormodifikationen ableiten.

b) Bei der gleichzeitigen Pyrolyse von $BCl_3/CHCl_3/TiCl_4/H_2$-Gemischen entsteht im Temperaturbereich von 1100-1200°C bei Molverhältnissen $BCl_3:CHCl_3:TiCl_4$ von 20:1,1:1 bis 39:1,1:1 ein ternäres I-tetragonales Borid der allgemeinen Formel $(B_{12})_4C_x^{2(b)}Ti_y^{2(a)}B_z^{4(c)}$. Die Bildungsbedingungen konnten so optimiert werden, daß bis zu 2mm lange Mehrlingskristalle der Zusammensetzung $B_{48}C_2Ti_{\leq 2}$ isoliert wurden.

c) Die gemeinsame Pyrolyse von $BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen führte ebenfalls zum Aufwachsen eines I-tetragonalen ternären Borids $(B_{12})_4C_x^{2(b)}V_y^{2(a)}B_z^{4(c)}$.

d) Bei gleichzeitiger Pyrolyse von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen im Temperaturbereich von 1150-1400°C wächst nur bis ca. 1250-70°C Substrattemperatur ein I-tetragonales ternäres Borid $(B_{12})_4N_x^{2(b)}V_y^{2(a)}B_z^{4(c)}$ auf. Oberhalb von 1250-70°C entsteht ein Zweiphasengemisch aus VB_2 und $B_{50}N_x$ (x 1-2).

e) Die gleichzeitige Pyrolyse von $BCl_3/TiCl_4/N_2/H_2$-Gemischen führt im Temperaturbereich von 1150-1250°C wieder zu einem I-tetragonalen ternären Borid $(B_{12})_4N_x^{2(b)}Ti_y^{2(a)}B_z^{4(c)}$.

f) Bei allen hier dargestellten I-tetragonalen ternären Boriden wurden starke Schwankungen im Metallgehalt festgestellt. Zunehmender Metallgehalt bedingt eine Aufweitung des I-tetragonalen Borgitters.

g) Außer den I-tetragonalen ternären Boriden bildeten sich keine anderen ternären Phasen. Ohne Angebot an Fremdatomen entstand in keinem Fall das I-tetragonale Gitter.

h) Die Strukturen von drei ternären Phasen wurden röntgenographisch an Einkristallen bestimmt. Die I-tetragonalen Metall-Borcarbide kristallisieren in der Raumgruppe $P4_2/nnm$; Verletzungen der Auslöschungsbedingungen dieser Raumgruppe beim stickstoffhaltigen Kristall führen zur Raumgruppe $P\bar{4}2m$. Die Kristalle besitzen eine starke Tendenz zur Zwillingsbildung. Die Strukturen leiten sich von der Struktur des "I-tetragonalen Bors" ab. In der Elementarzelle befinden sich in bisphenoidaler Anordnung $4(B_{12})$-Ikosaeder, zentriert in 4(e) (Raumgruppe $P4_2/nnm$), die durch Kohlenstoff bzw. Stickstoffatome (Punktlage 2(b)) verknüpft sind. In die großen 14fach koordinierten Lücken (Punktlage 2(a)) werden statistisch die Metallatome eingebaut. Die Besetzung der Positionen 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 (2(b)) mit den Nichtmetallen und 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2 (2(a)) mit Metallatomen führt zu linearen Metall-Nichtmetall-Ketten parallel zur c-Achse, dem auffälligsten Strukturelement der dargestellten Phasen. Die kleinen tetraedrischen Lücken der Punktlage 4(c) werden nur beim stickstoffhaltigen Kristall statistisch mit Boratomen besetzt (0,46 Boratome pro Elementarzelle). Die Strukturaufklärung führte zu folgenden kristallographischen Formeln mit den Gitterparametern:

	a	c	
$(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$	8,887 Å	5,062 Å	
$(B_{12})_4C_2V_{1,29}$	8,857 Å	5,07 Å	
$(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$	8,805 Å	5,077 Å	
bzw. $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$	"	"	($P\bar{4}2m$)

2. Strukturchemische Grundlagen, Beschreibung der wichtigsten Bor- und borreichen Boridphasen, supraleitender Boride und Übergangsmetallcarbide und -nitride, sowie der binären und ternären Verbindungen des Bors mit Kohlenstoff, Stickstoff, Titan und Vanadium

2.1. Das Element Bor im dreidimensionalen Kristallverband

Bor besitzt im angeregten Zustand die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s2p^2$. Ein p-Orbital bleibt leer und bedingt die Akzeptoreigenschaften des Elements. Bor kann also nur drei "klassische" Zwei-Zentren-zwei-Elektronenbindungen ausbilden, wobei es nur ein Elektronensextett erreicht. Einfache Borhalogenide BX_3 mit der Hybridisierung sp^2 gleichen ihren Elektronenmangel durch Ausbildung von π-Bindungsanteilen aus (Halogene besitzen besetzte p-Orbitale) oder addieren zur elektronischen Absättigung einen Donor unter Übergang vom sp^2- in den sp^3 hybridisierten Zustand (z.B. $BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-$). Wenn die Ligandenatome keine besetzten Orbitale von π-Symmetrie besitzen, können sich Drei-Zentren-zwei-Elektronenbindungen ausbilden, z.B. Diboran.

Die dreidimensionalen Gerüste aus Boratomen, wie sie in den polymorphen Formen des elementaren Bors und in den borreichen Boriden vorliegen, lassen sich nicht mehr mit der klassischen Theorie der kovalenten Bindung erklären. Hier besteht das Hauptproblem darin, wie sich eine periodische Struktur in einem räumlichen Kristallgitter aufbauen soll, wenn jedes Atom nur drei Valenzbindungen ausbilden kann. Eine Lösung des Problems bestünde darin, daß Bor wie seine Nachbaratome Beryllium und Aluminium metallische Bindungen durch völlige Delokalisierung der drei Valenzelektronen in einem Valenzband ausbilden könnte. Eine Betrachtung der Borstrukturen unter diesem Gesichtspunkt wurde von L.Sosnovski (1) vorgeschlagen, da mit dem weiter unten beschriebenen Ikosaedermodell die elektrischen Eigenschaften des Bors und seiner Bandstruktur nicht erklärt werden können. Auch neuere Untersuchungen der Röntgenemissions-Valenzband-

spektren von amorphem, α-rhomboedrischem umd ß-rhomboedrischem Bor (2) führten nur zu einfachen Überlegungen über den Nahordnungsbereich der einzelnen Boratome.

Die polymorphen Formen des elemtaren Bors und die borreichen Boride bilden kovalente, d.h. sehr harte, hochschmelzende, spröde Festkörper, die meist Halbleitereigenschaften aufweisen. Von kristallographischer Sicht aus sind die Boratome sowohl im röntgenamorphen und kristallinen Bor wie auch in den meisten borreichen Boriden zu B_{12}-Ikosaedern zusammengefaßt, deren kristallographische Charakterisierung erstmals G.S.Zhdanov und N.G.Sevast'yanow (3) 1941 gelang. Diese Ikosaeder werden im dreidimensionalen Gerüst durch kovalente Vielzentrenbindungen oder Einzelatombrücken miteinander verbunden.

Das zu den fünf regelmäßigen platonischen Polyedern (Tetraeder, Würfel, Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder) gehörende Ikosaeder wird von zwanzig gleichseitigen Dreiecken begrenzt. An seinen 12 äquivalenten Eckpunkten stoßen jeweils fünf Kanten und fünf Flächen aneinander. Folgende Symmetrieelemente sind dem Ikosaeder zu eigen: 6 fünfzählige, 10 dreizählige und 15 zweizählige Drehachsen; 15 Spiegelebenen und ein Inversionszentrum. Es erfüllt hiermit die Symmetriebedingungen der kristallographischen Punktgruppen $2/m\bar{3}$(kubisch), 3m(hexagonal oder trigonal), mmm(tetragonal oder orthorhombisch), 2/m(monoklin) und $\bar{1}$(triklin).

Die <u>Abbildung 1</u> zeigt das Ikosaeder projeziert entlang der dreizähligen Achse nach einem Vorschlag von J.L.Hoard und R.E.Hughes (4) eingeteilt in rhomboedrische $r,\bar{r}$ und äquatoriale Boratome $e,\bar{e}$. Sowohl die rhomboedrischen als auch die äquatorialen Boratome bilden für sich gesehen trigonale Antiprismen, wobei das aus den äquatorialen Boratomen gebildete stark abgeflacht ist. (Diese Unterscheidung der Ikosaederboratome rührt von der Betrachtung rhomboedrischer Borstrukturen her.)

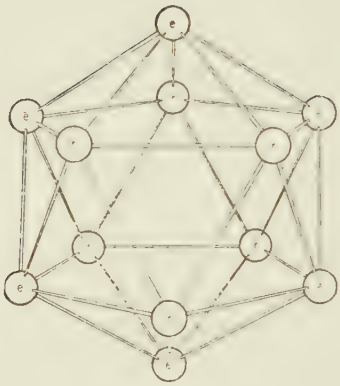


Abb.1 Das Ikosaeder in Richtung der dreizähligen Achse gesehen

In den Borstrukturen besetzen die Boratome die Eckpunkte eines etwas verzerrten Ikosaeders. Diese Verzerrung wird durch das Auftreten der fünfzähligen Rotationssymmetrie bedingt. Die Boratome bilden jeweils fünf ungefähr gleichlange Bindungen zu den fünf benachbarten Atomen innerhalb des Ikosaeders aus, die im regulären Ikosaeder symmetrisch um eine fünfzählige Drehachse angeordnet sind. Im Kristallgitter folgt noch eine sechste externe Bindung in Richtung der fünfzähligen Achse, die entweder auf einen benachbarten Ikosaeder oder auf ein Einzelatom gerichtet ist. Damit ergibt sich für jedes Boratom eines Ikosaeders die Koordinationszahl 6 mit einem Koordinationspolyeder in Form einer pentagonalen Pyramide (Abbildung 2).

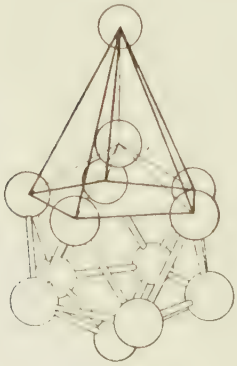


Abb.2
Das bevorzugte Koordinationspolyeder eines Ikosaederboratoms.

Diese ideale Koordination kann natürlich im Kristallgitter nicht von allen Boratomen erreicht werden, da die unendliche Fortführung der lokalen fünfzähligen Strukturelemente im dreidimensionalen Raum nicht möglich ist, und eine Symmetrieerniedrigung zur Folge hat. Dies ist der Grund für die Polymorphie des Bors und die vielfältigen Strukturen borreicher Boride. J.L.Hoard und R.E.Hughes (4) postulieren eine Zunahme der Stabilität ikosaedrischer Borgerüste, je mehr Boratome die stereochemisch günstigste Anordnung einnehmen können. Mindestens 50% der Ikosaederatome erreichen in den bekannten Borstrukturen die bevorzugte Orientierung. Die restlichen Boratome weichen von dieser idealen Anordnung mehr oder weniger stark ab, woraus eine Destabilisierung des jeweiligen Gerüstes erfolgt.

Eine Möglichkeit zur Systematisierung ikosaedrischer Borgerüste diskutierten V.I.Matkovich und Mitarbeiter (5) in ihrem sogenannten "Packungsmodell". Die Gitterkonstanten der Strukturen mit Ikosaedersymmetrie (B_{12} oder B_{84}) lassen sich aus einfachen Anordnungen der Atomgruppen, die als große Metallatome angesehen werden, ableiten. Die Strukturen können dann auf drei einfache Packungen zurückgeführt werden: 1.die kubisch dichteste Packung, 2.die hexagonal dichteste Packung und 3.die tetragonal dichte Pakkung. Ein Beispiel für das "Packungskonzept" wird bei der Besprechung der I-tetragonalen Boride behandelt werden. Dieses "Packungskonzept" darf nach J.L.Hoard und R.E.Hughes (4) jedoch nicht überbewertet werden, da hier typische Halbleiter wie intermetallische Systeme behandelt werden. Außerdem wird über die Natur und Stabilität sowohl interikosaedrischer Bindungen als auch der Bindungen zu interstitiellen Atomen nichts ausgesagt. In Einzelfällen, wie bei der Strukturaufklärung von $MgAlB_{14}$(6), ist dieses Modell jedoch von Nutzen.

H.C.Longuett-Higgins und M.deV.Roberts (7) veröffentlichten im Jahre 1955 die erste theoretische Abhandlung über die elektronische Struktur im isolierten B_{12}-Ikosaeder. Mit der MO-Theorie kamen sie zu folgendem Ergebnis:

Aus den 4 Valenzorbitalen 2s, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ pro Boratom resultieren insgesamt 48 atomare Orbitale

1. 13 bindende Orbitale im inneren des Ikosaeders, die mit 26 Elektronen abgesättigt werden müssen
2. 23 antibindende Orbitale im inneren des Ikosaeders
3. 12 bindende Orbitale, deren Amplituden der Wellenfunktionen senkrecht zur Ikosaederoberfläche stehen, und die damit die Ikosaeder untereinander verbinden können.

Insgesamt befinden sich also in einem Ikosaeder 48 molekulare Orbitale, wovon 12 Hybrid-Orbitale in etwa in Richtung der fünfzähligen Drehachsen an jeder Ecke des Ikosaeders nach außen gerichtet sind. Um eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration zu gewährleisten, sind zur Besetzung dieser Orbitale 38 Elektronen erforderlich (12+26 Elektronen). Die 12 Boratome eines Ikosaeders können aber nur 36 Elektronen liefern. Es fehlen daher 2 Elektronen, die von externen Atomen gewonnen werden müßten, um ein stabiles Gerüst aus Ikosaedern zu ermöglichen. Deshalb erschien den Autoren dieser MO-Betrachtung die Existenz von $B_{12}H_{12}$ extrem unwahrscheinlich, während $B_{12}H_{12}^{2-}$ existent sein sollte. M.F.Hawthorne und A.R.Pitochelli (8) gelang erstmals die Darstellung dieses Anions. J.Wunderlich und W.N.Lipscomb bewiesen die volle Ikosaedersymmetrie von $B_{12}H_{12}$(9).

Bei der Übertragung dieses MO-Modells auf ikosaedrische Borgerüste ergaben sich beträchtliche Schwierigkeiten, die auf weitgehende Vereinfachungen bei der Anwendung der MO-Theorie zurückzuführen sind. Zum einen wird die durch die Symmetrieerniedrigung bedingte Aufspaltung der Energieniveaus vernachlässigt und zum anderen wird das Ikosaeder elektronisch als isolierte Einheit angesehen. Tatsächlich kann aber in den dreidimensionalen Borgerüsten die Delokalisierung nicht auf einzelne Borikosaeder beschränkt bleiben. Longuett-Higgins konnte so zwar das Borcarbid $(B_{12})C_3$, welches eine Phasenbreite mit 4-28 Atom% Kohlenstoff aufweist (10), in seiner stöchiometrischen Zusammensetzung erklären, die in Wirklichkeit nie erreicht werden soll (siehe Kap.2.2.1.), hielt aber das Hoard'sche I-tetragonale Bor (11) für nicht existenzfähig. W.N.Lipscomb und P.Britton

(12) konnten die MO-Resultate von Longuett-Higgins besonders bezüglich des I-tetragonalen Bors verbessern. Darauf wird bei der Beschreibung dieses Borgitters genauer eingegangen.

G.Will (13) hält eine Ikosaederstruktur basierend auf der Theorie von Longuett-Higgins nur für stabil, wenn sie folgende Bedingungen erfüllt: 1.Das Elektronendefizit von 2 Elektronen muß ausgeglichen werden und 2.müssen die nach außen gerichteten sp-Hybridorbitale, um kovalente Bindungen auszubilden, Atomorbitale finden, die nahe genug sind und in der richtigen Richtung liegen.

Raman und IR-Spektren von $B_{12}H_{12}^{2-}$ und von α-rhomboedrischem Bor konnten W.Weber und Mitarbeiter erklären (14,15).Sie bestätigten die Annahme, daß die Bindungsverhältnisse innerhalb des Ikosaeders metallähnlich sind und die nach außen gerichteten Bindungen mehr kovalenten Charakter haben.

Man muß sich darüber im klaren sein, daß das Konzept der ikosaedrischen Anordnung der Boratome für den Kristallographen sehr hilfreich ist, daß aber nur eine Kalkulation der Bandstrukturen des Bors und der borreichen Boride die elektronische Eigenschaften und Stabilitäten dieser Verbindungen erklären kann.

2.2.Die Strukturen des elementaren Bors und die sich von diesen ableitenden Boridphasen

Mit Sicherheit sind bis heute nur die Strukturen von zwei polymorphen Formen des Bors bekannt, nämlich des α-rhomboedrischen und des ß-rhomboedrischen Bors. Das früher als dritte Modifikation des reinen Bors angenommene, sogenannte I-tetragonale Bor von Laubengayer u.a.(16) ist mit Sicherheit kein reines Bor (17,18). Die Struktur des 1960 von Talley (19) entdeckten II-tetragonalen Bors ist bis heute noch nicht aufgeklärt. Es ist damit noch nicht sicher, ob dieses II-tetragonale Bor eine weitere polymorphe Form des Bors darstellt. $D_a$gegen kann das amorphe Bor im weitesten Sinne als eine solche angesehen werden.

2.2.1.Das α-rhomboedrische Bor und das rhomboedrische Borcarbid

Die Struktur des von L.V.Mc-Carty und Mitarbeitern (20) durch Pyrolyse von Bortrijodid am Tantaldraht bei 800-1000°C darge-

stellten α-rhomboedrischen Bors wurde bereits 1959 von B.F. Decker und J.S.Kasper (21) aufgeklärt. Die Elementarzelle der Raumgruppe $R\bar{3}m$ hat die Konstanten a=5,06 Å, α=58,06°(rhomboedrisch), bzw. a=4,9 Å, c=12,57 Å(hexagonal). Die Boratome sind zu Ikosaedern zusammengefaßt. die in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle liegen. Es entsteht somit eine etwas verzerrte kubisch dichteste Ikosaederpackung (ideal:α=60°). Abbildung 3 zeigt eine Projektion des α-rh.Bors auf die rhomboedrische Ebene (1 1 1). Hier wird die Querverknüpfung des Gerüsts über die äquatorialen Atome (siehe Kapitel 2.1.) durch Dreizentrenbindung der Länge 2,03 Å sochtbar. Die rhomboedrischen Boratome der Ikosaeder bilden in Richtung der fünfzähligen Achsen normale Einfachbindungen zu benachbarten Ikosaedern aus. Durch die Dreizentrenbindung erreichen nur 50% der Boratome die stereochemisch günstigste Anordnung. Dies ist verantwortlich für die geringe thermische Stabilität dieser Bormodifikation. Bei Temperaturen über 1200°C beginnt die Umwandlung des α-rh.Bors in die ß-rh.Modifikation (21). Oberhalb dieser Temperatur kann α-rh.Bor nicht mehr dargestellt werden. Kinetische Faktoren begünstigen die Entstehung der kleinen Kristalle (0,2mm) (22) von α-rh.Bor im Temperaturbereich von 800-1000°C relativ zu ß-rh. Bor, da die Keimbildung für das wesentlich einfacher gebaute α-rh.Bor kinetisch begünstigt sein sollte.

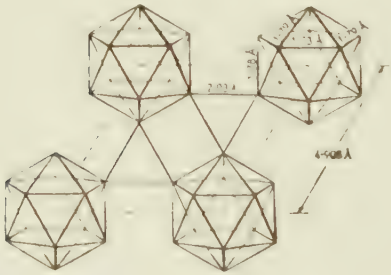


Abb.3
Anordnung der Ikosaeder im α-rhomboedrischen Bor auf der rhomboedrischen (111)-Ebene

Die rhomboedrische Achse der Elementarzelle ist in der Lage Fremdatome aufzunehmen. Diese können Sauerstoff, Phosphor,

Arsen und im besonderen Kohlenstoffatome sein. Bereits 1833 wurde von A.Joly (23) erstmals ein rhomboedrisches Borcarbid dargestellt, dem erst 1934 R.R.Ridgway (24) die Bruttoformel B_4C zuordnen konnte. Die Dimensionen der Elementarzelle sind denen des α-rh.Bors sehr ähnlich: a=5,19 Å(5,06 Å), α=65°18'(58°04'). Die Boratome sind auch hier zu Ikosaedern zusammengefaßt, die die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle besetzen. Die rhomboedrischen Boratome liegen wie beim α-rh.Bor auf den Zellachsen und sind direkt durch normale Zweizentrenbindungen an die benachbarten Ikosaeder gebunden. Der wesentliche Unterschied zum α-rh.Bor liegt im Einbau einer C_3- bzw. CBC-Kette in den langgestreckten, von sechs Ikosaedern gebildeten, rhomboedrischen Hohlraum. Die endständigen Atome dieser Kette bilden unter einem fast idealen Tetraederwinkel drei Bindungen zu äquatorialen Ikosaederboratomen und eine Bindung zum zentralen Atom der Kette aus. Durch den Einbau von Fremdatomen auf diese zwei Plätze auf der Diagonalen mit gleichem Abstand vom Zentrum der Elementarzelle (Punktlage 2(c) in der Raumgruppe $R\bar{3}m$) erreichen alle Boratome die stereochemisch bevorzugte Anordnung. Dies ist der Grund für die hohe Stabilität des Borcarbids im Vergleich zum α-rh.Bor. Abbildung 4 zeigt die Elementarzelle des Borcarbids mit der linearen Kette aus drei Atomen.

Bis heute ist jedoch die Zusammensetzung der Kette Gegenstand zu Diskussionen, wozu die große Phasenbreite des Borcarbids von 4-28 Atom% C (10) beträgt. Ausgangspunkt war die Strukturbestimmung von Clark und Hoard (25), die entsprechend der kristallographischen Formel $B_{12}C_3$ eine lineare C-C-C-Kette postulierten. Neuere Strukturbestimmungen von A.C.Larson und D.T. Cromer (26), sowie von G.Will und K.H.Kossobutzki (27) zeigen jetzt eindeutig, daß das Zentralatom der Dreierkette ein Boratom ist entsprechend der Formel $B_{12}CBC = B_{13}C_2$. E.Amberger und Mitarbeiter (28) zweifeln bei einer systematischen Studie über die Bildung von B-C-Phasen im kinetisch kontrollierten Bildungsbereich (900-1200°C) die Existenz von B_4C grundsätzlich an. IR-Untersuchungen eines Borcarbids mit der analytischen Zusammensetzung B_4C beweisen auch hier das Vorhandensein einer C-B-C-Kette. Bei borreichem Borcarbid wird der Ersatz eines endständigen C-Atoms durch Bor (29) bzw. eines Viertels der C-B-C-Ketten

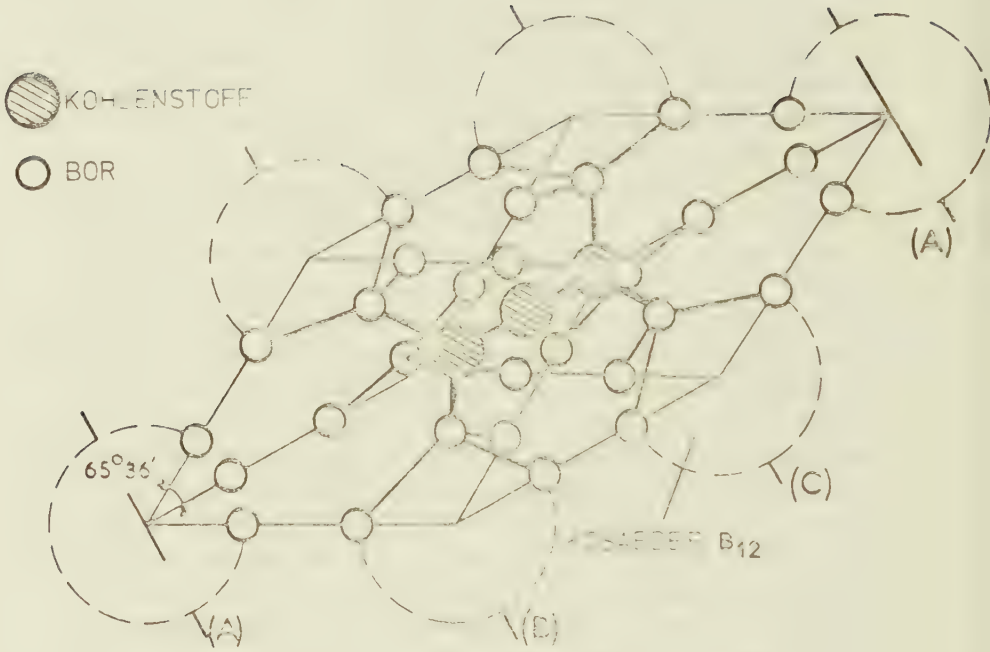


Abb. :
Die Elementarzelle des rhomboedrischen Borcarbids.

durch Ketten mit (B_4)-Gruppen (30) vorgeschlagen.

Im technischen Einsatz ist Borcarbid (Smp.2450°C) wegen seiner hohen Härte (3000 kp/mm^2), die zwischen der des Siliciumcarbids und der des Diamanten liegt, und des hohen Einfangquerschnitts des darin enthaltenen Bors fur thermische Neutronen (600 barn) die wichtigste Borverbindung (31). Es findet sowohl als Schleifmittel und Sinterkörper als auch als Neutronenabsorber Verwendung.

2.2.2. Das ß-rhomboedrische Bor

1957 wurde erstmals von D.E.Sands und J.C.Hoard (32) ß-rhomboedrisches Bor in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern a=10,14 Å und $\alpha=65^{\circ}17'$ erwähnt. Eine erste Beschreibung der komplizierten Struktur gelang R.E.Hughes und Mitarbeitern (33) im Jahr 1963, die dann J.L.Hoard und Mitarbeiter (34) 1969 detailiert behandelten. Der R-Wert von 0,098 konnte von D.Geist et al (35) durch least squares Verfeinerungen von 188 unabhängigen Reflexen auf 0,075 gedrückt werden. Eine letzte sehr genaue Strukturbestimmung wurde von B.Callmer (36) vor kurzem (1977) an Hand von 719 unabhängigen Reflexen durchgeführt werden. Bei einem R-Wert von 0,053 ergab sich, daß der zentrale Ikosaeder der B_{84}-Einheit (siehe unten) etwas regulärer aufgebaut ist und einige interikosaedrische Abstände kürzer sind als von Hoard (34) angenommen wurde.

Zur Beschreibung der Struktur eignet sich eine Untereinheit aus 84 Boratomen, die dadurch zustandekommt, daß man sich auf jedes Atom eines Ikosaeders ein halbiertes Ikosaeder so aufgesetzt denkt, daß die fünfzähligen Achsen zusammenfallen. Damit befinden sich an der nahezu kugelförmigen Außenfläche des Polyeders 60 Boratome, die wie die Nahtstellen eines Fußballs neuerer Machart (37) 12 reguläre Fünfecke und 20 reguläre Sechsecke mit je gleicher Kantenlänge bilden (siehe Abb.5). Diese B_{84}-Einheiten sind in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle so zentriert, daß die rhomboedrischen Achsen mit drei fünfzähligen Achsen zusammenfallen. Die halbierten Ikosaeder, die an die r(rhomboedrischen) Boratome des zentralen Ikosaeders gebunden sind, bilden auf den Kantenmitten mit entsprechenden Halbikosaedern der Nachbareinheiten wieder komplette Ikosaeder. Die Halbikosaeder, die an die e(äquatorialen) Atome des zentralen Ikosaeders gebunden sind, ermöglichen die Querverbindung im Inneren der Elementarzelle über zwei Einheiten aus 10 Boratomen (Abb.6). Diese B_{10}-Einheit von der Symmetrie 3m liegt auf der (111)-Achse des Rhomboeders und ergänzt drei äquatoriale Halbikosaeder, die von benachbarten B_{84}-Einheiten in das Innere der Zelle weisen, zu vollen Ikosaedern. Auf der langen Rhomboederdiagonalen befindet sich im Zentrum der Zelle ein einzelnes Bor-

Abb.5 Das 60-Ecken-Polyeder als Grundlage der Strukturbeschreibung des ß-rh.Bors oder eines Fußballs; sichtbar sind 6 Fünfecke, 10 Sechsecke und 39 Ecken.

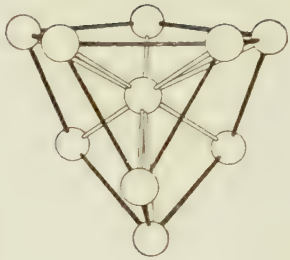


Abb.6 Die kondensierte ikosaedrische B_{10}-Kopplungseinheit im ß-Bohr vom Ursprung der Zelle in Richtung der dreizähligen Achse gesehen.

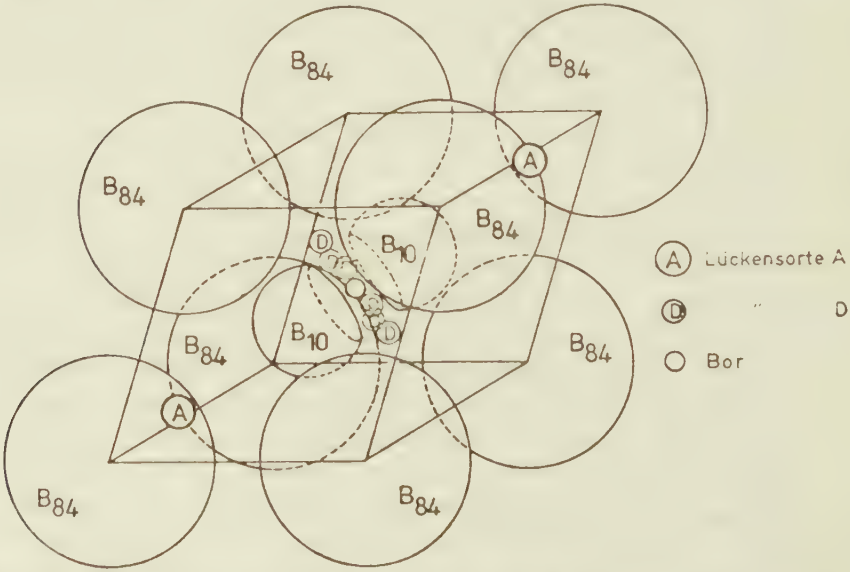


Abb.7 Die Elementarzelle des ß-rh.Bors. Die B_{84}-Einheiten sind schematisch eingezeichnet, ebenso die Lückensorten A und D. Im Zentrum der Zelle umgeben von den B_{10}-Einheiten ist das Einzelboratom.

atom mit oktaedrischer Umgebung. Hier wird die formale Ähnlichkeit zum $B_{13}C_2$ deutlich, wobei den B_{12}-Ikosaedern des Borcarbids im ß-Bor B_{84}-Einheiten entsprechen und den C-B-C-Ketten die Gruppierungen B_{10}-B-B_{10} (siehe Abb.7).

Die Elementarzelle beinhaltet 105 Boratome, von denen 90 die Koordinationszahl sechs mit der bevorzugten pentagonal-pyramidalen Umgebung haben. Damit liegen fast 90% der Atome (beim - rh.Bor 50%) in der energetisch günstigsten Anordnung vor, was die hohe Stabilität des ß-Bor erklärt. Es ist bei Temperaturen über 1400°C die allein entstehende und bei Kristallisation von Borschmelzen allein ausfallende Bormodifikation. Einkristalle aus ß-Bor konnten schon in einer Länge von ca. 30cm mit einem Durchmesser von 1cm gezogen werden (38).

Die Gerüststruktur des ß-Bors ist noch weit offener als die des α-Bors. ß-rh.Bor hat mehr und größere Lücken (die größten auf der 111-Achse neben den B_{10}-Einheiten) und kann deshalb Fremdatome aufnehmen (Abb.7). Bisher wurden folgende Boride mit ß-rhomboedrischer Struktur beschrieben:

1. ein $Cu_2Al_{2,7}B_{104}$ (39) mit Kupfer und Aluminium statistisch auf die Lücken A und D verteilt;
2. eine feste Lösung von Mangan in ß-Bor (40) und ein MnB_{23} mit den Metallatomen in drei kristallographischen Positionen (41);
3. ein Chromborid CrB_{41} (42) mit partieller Besetzung von zwei kristallographischen Positionen durch Chromatome;
4. Lösungen aller 3 d-Metalle außer Zink in ß-Bor (43);
5. Lösungen von Kupfer in ß-Bor mit den Zusammensetzungen CuB_{23} (44), CuB_{28} (41) und $CuB_{42,18}$, $CuB_{86,69}$, $CuB_{170,6}$ und $CuB_{442,9}$ (45), wobei die Kupferatome vier verschiedene Lücken besetzen können, die mit steigendem Kupfergehalt fast successive bei gleichzeitiger Achsverlängerung aufgefüllt werden;
6. ein Galliumderivat des ß-Bors (46);
7. ein Eisenborid FeB_{49} mit partieller Besetzung von zwei Lückensorten durch Eisenatome (138).

Alle diese Verbindungen können nicht als stöchiometrische Boride betrachtet werden, sondern als feste Lösungen von Metallen in ß-Bor, was besonders durch die Untersuchungen über die feste

Lösung von Kupfer in ß-rh.Bor von T.Lundström und L.E.Tergenius (45) verdeutlicht wird.

2.2.3.Das II-tetragonale Bor und davon ableitbare Boride

1960 wurde von Talley und Mitarbeitern (19) eine neue Borphase in mikrokristalliner Form bei der Reduktion von BBr_3 mit H_2 bei 1270°C an Wolfram- und Rheniumdrähten erhalten. Die Zelldimensionen wurden tetragonal mit a=10,12 Å und c=14,14 Å in der Raumgruppe $P4_122$ (bzw.$P4_322$) angegeben. Auch W.Dietze (47) und M.Druminski (48) erhielten gelegentlich bei sehr speziellen Bedingungen der Gasphasenabscheidung von Borhalogeniden II-tetragonales Bor als Nebenprodukt. E.Amberger und K.Ploog (17,49) konnten Einkristalle dieser Bormodifikation bei 1150°-1200°C auf Tantaldrähten abscheiden, wobei sie einen Fremdatomeinbau ausschlossen. Die Struktur konnte bisher trotz der Annahme, daß sich auf Grund der Dichte von 2,3g/cm^3 192 Boratome in der Elementarzelle befinden, die sich zu 16 Ikosaedern zusammenfassen lassen, noch nicht geklärt werden.

In neuester Zeit (1977) konnte jedoch die Struktur des α-AlB_{12}, vermutlich eines Derivats des II-tetragonalen Bors, von Hagashi und Mitarbeitern (50) aufgeklärt werden, was vielleicht auch die Struktur des II-tetragonalen Bors losen hilft. Die Struktur des α-AlB_{12} (tetragonal: a=10,158 Å, c=14,27 Å, Raumgruppe $P4_12_12$) ist prinzipiell aus B_{12}-Ikosaedern und B_{19}-Einheiten aufgebaut. Diese B_{19}-Einheiten sind verzwillingte Ikosaeder mit zwei leeren Lagen, die bisher nicht bekannt waren (Abb.8). In der Elementarzelle befinden sich acht Ikosaeder, vier B_{19}-Einheiten, vier Einzelboratome und 13,0 Aluminiumatome. Die Aluminiumatome sind statistisch auf fünf Punktlagen im Borgerüst verteilt. Wahrscheinlich kann jetzt auch die Struktur von BeB_6, einem weiterem Derivat des II-tetragonalen Bors, aufgeklärt werden.

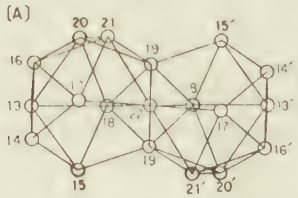
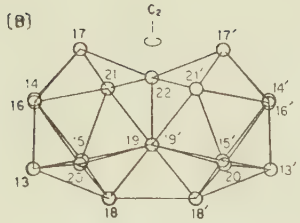


Abb.8 B_{19}-Einheit: (A) entlang der zweizähligen Achse und (B) entlang der Ecke der dreieckigen Verzwilligungsebene, die senkrecht auf der zweizähligen Achse steht.



2.2.4.Das amorphe Bor

Im weitesten Sinne kann auch das amorphe Bor als Modifikation des elementaren Bors angesehen werden. Schon länger bekannt, wurde es erstmals von C.P.Talley et al (51) ausführlich studiert. Die Zersetzung von BBr_3/H_2-Gemischen an dünnen Wolframdrähten zwischen 800 und 1000°C führte zu amorphem Bor. J.S. Gillespie (52) verfolgte röntgenographisch die Umwandlung von amorphem Bor in ß-rh. Bor beim langsamen Erhitzen im UHV. Bei amorphem Bor scheint es sich nach H.A.Lipsitt (53) um eine Schichtenstruktur mit ausgeprägter Fehlordnung zu handeln. Über die Art der Schichten wurde vom Autor nichts ausgesagt. Untersuchungen der K-Emissions-band-spektren von amorphem Bor, α-rh.Bor und ß-rh.Bor (2) zeigen, daß in allen drei Modifikationen die nächste Ordnung der Boratome sehr ähnlich ist. Dies läßt den Schluß zu, daß auch amorphes Bor schon aus Ikosaedern oder Ikosaederbruchteilen aufgebaut ist.

2.3.Borreiche Boride mit Ikosaederstruktur

2.3.1.Boride mit dem Kristallgitter des I-tetragonalen Bors

Bis vor ungefähr 10 Jahren wurde das sogenannte "I-tetragonale Bor" noch uneingeschränkt als Modifikation des elementaren Bors bezeichnet. Schon M.Druminski (48) und dann 1968 E.Amberger und K.Ploog (54) zweifelten die Existenz des reinen I-tetragonalen

Bors an, da sich bei der Reduktion von sehr reinem BBr_3 mit H_2 an Tantaldrähten im Temperaturbereich von 900-1400°C niemals I-tetragonales Bor bildete. "I-tetragonales Bor" konnte nur durch Beimischen von CH_4 oder $CHBr_3$ zum Gasgemisch erhalten werden. Dabei bildete sich ein I-tetragonales Borcarbid $B_{48}B_2C_2$ (55). Weitere Untersuchungen von E.Amberger et al (56) und von Becher und Mitarbeitern (57) haben dann eindeutig gezeigt, daß es zwar möglich ist, dieses Gitter zu bilden, daß es jedoch unmoglich ist, diese Kristallstruktur ohne Fremdatome zu erhalten (58).

Das sogenannte I-tetragonale Bor wurde erstmals 1943 von Laubengayer (16) durch Reduktion von BBr_3 mit H_2 bei 1200-1400°C an Tantaldrähten dargestellt. Es handelte sich um schwarzglänzende Kristalle mit Halbleitereigenschaften und einer dem Borcarbid vergleichbaren Härte. Der Borgehalt wurde analytisch bestimmt, die verwendete Methode war jedoch zu ungenau, um einen Fremdatomgehalt ausschließen zu können. Nach ersten Versuchen 1951 (59) die Struktur zu bestimmen gelang 1958 Hoard, Hughes und Sands (60) eine vollständige Strukturbestimmung, wobei die Autoren in der Strukturrechnung natürlich annahmen, daß in den untersuchten Kristallen nur Boratome enthalten sind. Ein partieller Einbau von Fremdatomen wurde wegen der großen Schwankungen der Gitterparameter (a=8,74 Å bis a=8,77 Å und c=5,03 Å bis 5,09 Å) schon damals diskutiert.

"I-tetragonales Bor" enthält danach 50 Boratome in der primitiven tetragonalen Elementarzelle (a=8,75 Å, c=5,06 Å) der Raumgruppe $P4_2/nnm$. 48 Boratome bilden vier B_{12}-Ikosaeder, deren Zentren sich in der Punktlage 4(e) befinden, die tetraedisch um das hier nicht besetzte Zentrum der Elementarzelle 2(a) angeordnet ist. Je eine fünfzählige Achse eines Ikosaeders liegt fast parallel zur c-Achse. Die Punktlage 2(b) wird hier von zwei Einzelboratomen besetzt, die vier an den Ecken eines flachen Bisphenoids befindliche Ikosaeder verbinden. Die Einzelatome sind für die Existenz des I-tetragonalen Gitters erforderlich, um die beim Einbau von Ikosaedern in die tetragonale Struktur auftretenden Spannungen zu verringern. 10 Boratome des Ikosaeders (Borpunktlagen 1,2,4) sind durch kovalente Einzelbindungen an 10 benachbarte Ikosaeder gebunden, die restlichen zwei Atome des Ikosaeders (Borlage 2) stellen die Verbindung zu den

Einzelboratomen her. Nur 8 der 12 Ikosaederboratome (Borpunktlagen 2,3,4) betätigen ihre externen Bindungen in der stereochemisch günstigsten Anordnung entlang der fünfzähligen Achse. Die Boratome auf der Borpunktlage 1 bilden externe Bindungen, die um ungefähr 20° von der Idealrichtung abweichen.

Abbildung 9 zeigt ein Bild der Elementarzelle des I-tetragonalen Bors in der nicht zentrosymmetrischen Aufstellung der Raumgruppe 134 (61). Die interessierenden Borpunktlagen sind aufgeführt und die hier nicht besetzten Lücken durch Symbole gekennzeichnet. Die Bor-Bor-Bindungslängen bewegen sich im für Borstrukturen normalen Rahmen. Die intraikosaedrischen Bindungen sind zwischen 1,785 Å und 1,848 Å lang, die interikosaedrischen zwischen 1,601 Å und 1,858 Å. Die auffällig kurze Bindung zwischen

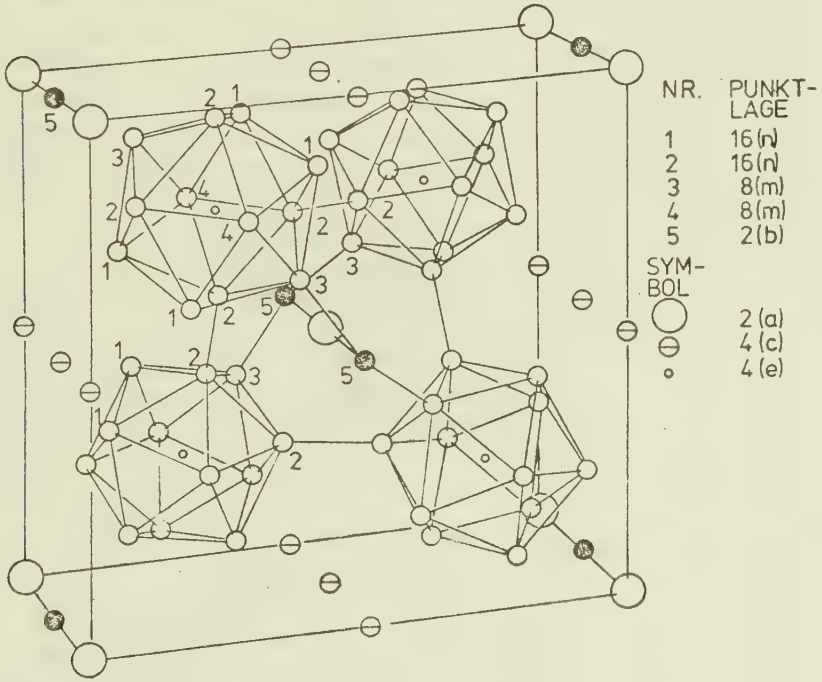


Abb.9 Elementarzelle des I-tetragonalen Bors. Die Punktlagen 1-5 sind mit Boratomen besetzt. Nichtbesetzte Lücken des Gitters sind durch Symbole gekennzeichnet.

dem Ikosaederboratom 3 und dem Einzelboratom 5 von 1,601 Å legt hier den Verdacht nahe, daß die Punktlage 2(b) neben Bor zumindest teilweise mit Kohlenstoff oder Stickstoff besetzt ist, da bekanntlich B-C- oder B-N-Bindungen kürzer als B-B-Bindungen sein sollten.

Die Struktur des I-tetragonalen Bors kann auch nach dem Pakkungskonzept von Matkovich (5) als tetragonale dichte Packung der nahezu kugelförmigen Ikosaeder aufgefaßt werden. Eine solche Anordnung besitzt acht Löcher pro Elementarzelle, die sich auf drei verschiedene Lückensorten verteilen: zwei kleine tetraedrische Lücken (Punktlage 2(b)), zwei große Lücken mit hoher Koordinationszahl, die für die Aufnahme von Metallatomen geeignet sind, (Punktlage 2(a)) und schließlich vier kleine tetraedrische Lücken (Punktlage 4(c)). Abbildung 9 zeigt die Orte der einzelnen Lücken. Abbildung 10 verdeutlicht, wie im I-tetragonalen Bor quasihexagonale Schichten von Ikosaederkugeln gepackt sind. Dabei erkennt man deutlich die großen Lücken zwischen den Einzelboratomen. Diese Lücken entsprechen den Lagen 0,0,0 und 1/2, 1/2, 1/2 (2(a)) in

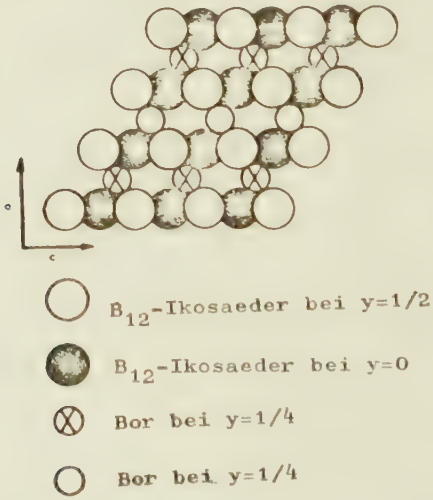


Abb.10 Packungsmodell des I-tetragonalen Bors, projiziert auf die Ebene (010)

der in Abbildung 9 gezeichneten Aufstellung nach Hoard.

Betrachtungen der elektronischen Struktur des I-tetragonalen Bors lassen Zweifel an der Existenz dieses Gitters ohne den Einbau von Fremdatomen aufkommen. Nach den Vorhersagen der MO-Theorie von Longuett-Higgins (7) müßte das reine I-tetragonale Bor pro Elementarzelle ein Defizit von 10 Elektronen haben. Lipscomb und Britton (12) modifizierten diese Betrachtung. Sie nahmen auf Grund des stark verzerrten Tetraederwinkels an den Einzelboratomen diese unhybridisiert an und bildeten zwischen den Einzelboratomen und den vier sie umgebenden Ikosaederboratomen Fünfzentrenbindungen, die sie mit 2 Elektronen besetzten. Dies ergab auf die Elementarzelle bezogen einen Überschuß von zwei Elektronen. Mit Berücksichtigung von pi-pi-Wechselwirkungen zwischen den Einzelboratomen und geeigneten Orbitalen der Ikosaederboratome ergab sich dann nur mehr ein Defizit von sechs Elektronen. Dieses Defizit könnte dann durch Einbau interstitieller Atome ausgeglichen werden.

Boride mit der Kristallstruktur des I-tetragonalen Bors können durch die allgemeine kristallchemische Formulierung $(B_{12})_4$-$X_2Y_2Z_4$ charakterisiert werden, wobei die drei verschiedenen Lükkensorten mit Fremdatomen X, Y und Z besetzt werden können. Dabei bilden sich bei vollständiger Besetzung einer oder mehrerer Lükken stöchiometrische Boride und bei teilweiser Besetzung Boride mit einer gewissen Phasenbreite (Bertholloide). In die Lücken werden sowohl Metalle als auch Nichtmetalle eingebaut.

Decker und Kasper (62) meldeten nur in einer Kurzmitteilung 1960 die Hochdrucksynthese (1600°C, 80000 atm) von NiB_{25}. Die Raumgruppe war $P4_2/nnm$ mit den Gitterparametern a=8,986 Å, c= 5,078 Å. Der angekündigte ausführliche Bericht erschien leider bis dato nicht. M.Picon, P.Pichat und J.Cuilleron (63) erhielten I-tetragonale Borkristalle der Dichte 2,60 bis 2,75 g/cm^3 durch Reduktion von BCl_3 mit geschmolzenem Zink bei 600-700°C. Zur Identifizierung wurde nur ein Debye-Scherrer-Diagramm verwendet, das mit den Zellkonstanten a=9,006 Å und c=5,062 Å indiziert wurde. Eine Analyse lieferte ca. 4 Atom% Zink, was der Formel $B_{25}Zn$ entspricht.

Ausgiebig wurde der Einbau von Aluminium und Beryllium in das Gitter des I-tetragonalen Bors untersucht. H.J.Becher (64)

erhitzte α-rh.Bor mit Berylliumpulver und erhielt ein Borid der Zusammensetzung $B_{12}Be$ mit I-tetragonaler Struktur. Da keine Einkristalluntersuchungen vorliegen, kann über die Verteilung der Berylliumatome nichts ausgesagt werden. Beim Erhitzen dieses Borids mit BCl_3 im Einschlußrohr auf 275-360°C substituiert Bor das Be. Es wird fast reines I-tetragonales Bor erhalten (65). Analog kann das Beryllium des BeB_{12} auch teilweise durch Silizium ersetzt werden. Das dabei gebildete $(Be,Si)B_{12}$ (66) wird durch Umkristallisieren aus einer Aluminiumschmelze unter Strukturerhaltung sogar einkristallin erhalten. BeB_{12} bildet im Gegensatz dazu in Aluminiumschmelzen BeB_6 und α-AlB_{12}, beides Abkommlinge des II-tetragonalen Bors. Silizium stabilisiert also im Gegensatz zu Beryllium das I-tetragonale Gitter. Bei Anwesenheit von Silizium konnte Beryllium partiell durch Aluminium ersetzt werden (67). Krogmann und Becher (68) führten dann von einem gemischten Borid der Zusammensetzung $AlBe_{0,8}B_{24,2}$ eine Strukturuntersuchung durch. Die Raumgruppe war $P4_2/nnm$: a=8,82 Å, c=5,08 Å. Die Boratome besetzen die Borplatze des I-tetragonalen Bors (Hoard) bei wenig veranderten Lageparametern. Berylliumatome substituieren statistisch Borplatze im B_{12}-Ikosaeder. Wie erwartet befinden sich die Aluminiumatome in den großen Lücken 2(a), wobei sie in der z-Richtung etwas verschoben sind. P.M. Kunzmann (46) gelang die Strukturaufklarung eines Alumiumborids der Zusammensetzung $B_{50}Al$ mit den Gitterparametern a=8,808 Å und c=5,061 Å. Interessanterweise wird hier nur eine Lucke (0,0,0) der beiden großen Lucken mit Aluminium besetzt. Die aquivalente Lage 1/2, 1/2, 1/2 bleibt frei. Damit gehort $B_{50}Al$ zur niedriger symmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2m$, bei der sich die Punktlage 2(a) der Raumgruppe $P4_2/nnm$ in die beiden Lagen 1(a) und 1(b) aufspaltet.

Als weitere Metallatome wurden in unserem Arbeitskreis von K.Polborn (69,109,121) Titan und Vanadium in das Gitter des I-tetragonalen Bors eingebaut. Bei der Reduktion von BCl_3 und $TiCl_4$ bzw. VCl_4 mit H_2 auf Bornitridsubstraten bei 1100-1200°C wuchsen meist verzwillingte Einkristalle der beiden Metallboridphasen $(B_{12})_4B_2Ti_{1,3-2,0}$ und $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$ auf. Es gelang eine Strukturbestimmung beider Phasen in der Raumgruppe $P4_2/nnm$. Die Gitterparameter für beide Phasen waren: $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$: a=8,83 Å,

c=5,072 Å und $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$: a=8,824 Å, c=5,072 Å. Hier besetzen die 50 Boratome die Borplätze wie im Hoard'schen I-tetragonalen Bor; also vier Ikosaeder zentriert in 4(e) und zwei Einzelboratome auf der Punktlage 2(b). Die Metallatome der nichtstöchiometrischen Boride sind wie erwartet statistisch auf die großen Lücken 0,0,0 und 1/2, 1/2, 1/2 verteilt. Die kleinen tetraedrischen Lücken der Punktlage 4(c) bleiben unbesetzt. Wichtiges Strukturelement der beiden Phasen sind lineare Metall-Einzelboratom-Ketten parallel zur c-Achse.

Zwei sehr genaue Einkristallstrukturanalysen liegen von den beiden I-tetragonalen Nichtmetallboriden $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2N_2$ vor (56). Die Gitterkonstanten betragen für das Borcarbid a=8,722 Å, c=5,08 Å und für das Bornitrid a=8,646 Å und c=5,127 Å. Es konnte gezeigt werden, daß die Kohlenstoffatome bzw. Stickstoffatome die Punktlage 2(b) besetzen, die im Hoard'schen I-tetragonalen Bor von den Einzelboratomen eingenommen wird. Die Einzelboratome verteilen sich statistisch auf jeweils vier Plätze in den Tetraederlücken um 4(c) und in geringem Maße auch auf die Punktlage 2(a). Die Besetzung dieser Punktlagen wird mit den dadurch erreichten verbesserten sterischen Verhältnissen in der Struktur erklärt. In neuerer Zeit geben die Autoren im Gegensatz zu 1972 nicht mehr die Raumgruppe $P4_2/nnm$ an, sondern beschreiben die Strukturen in der niedriger symmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}2m$, wobei sich aber die Strukturbeschreibung kaum ändert (70).

Die aufgeführten Arbeiten zeigen deutlich, daß das Gitter des I-tetragonalen Bors sowohl durch Metallatome als auch durch Nichtmetalle stabilisiert wird. Beide tragen zum Ausgleich des Elektronenmangels dieser Struktur bei.

2.3.2. Borreiche Aluminiumboride, Aluminiumcarboboride und verwandte Verbindungen

Bei den borreichen Aluminiumboriden werden zahlreiche Phasen mit Ikosaederstruktur gebildet. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Daten binärer und ternärer Aluminiumboride aufgeführt. Auffällig sind die widerspruchlichen Angaben über die analytische Zusammensetzung vieler Boride. So soll beispielsweise das ß-AlB_{12} ohne Kohlenstoffzusatz nicht stabil sein; auch die Existenz von AlB_{10}

wurde angezweifelt (71). Die Strukturen des α-AlB_{12}, eines Derivats des II-tetragonalen Bors, des $AlBe_{0,8}B_{24,2}$, des AlB_{50}, Boriden mit I-tetragonaler Struktur, und des AlC_4B_{40}, eines Abkommlings des Borcarbids, wurden schon in vorhergehenden Kapiteln besprochen. Die Kristallstrukturen von ß- und γ-AlB_{12} sind bis heute noch nicht bekannt; es werden vergrößerte oder verzwillingte Elementarzellen des I-tetragonalen Bors bzw. des α-AlB_{12}, deren Ikosaederaufbau bekannt ist, angenommen. Fur die vorliegende Arbeit ist besonders die Existenz von borreichen Metallcarboriden wichtig.

G.Will (72,73) konnte zeigen, daß die Strukturen von AlB_{10} und C_4AlB_{24} analog aus vier Borikosaedern pro Elementarzelle mit den Summenformeln $(B_{12})_4B_4Al_{5,2}$ bzw. $(B_{12})_4C_8Al_2$ aufgebaut sind. Jedes Ikosaeder ist im Kristall durch sechs direkte Ikosaederkontakte über B-B-Bindungen an benachbarte Ikosaeder gebunden. Die restlichen sechs Boratome sind im C_4AlB_{24} uber Kohlenstoffbrucken mit Nachbarikosaedern verbunden. Im AlB_{10} werden diese Ikosaederbrücken statistisch durch 4 Boratome und 2,7 Aluminiumatome besetzt. Perotta und Mitarbeiter zweifelten diese Strukturuntersuchung an (74) und ordneten unter der Annahme von Kohlenstoff im Kristall diesem die Zusammensetzung $C_8Al_{2,1}B_{51}$ zu. Perotta nahm allerdings zusätzliche Boratome im Kristall an, die den Analysenergebnissen widersprechen sollen (73). Hier wird die große Bedeutung und große Ungenauigkeit der analytischen Untersuchungen an Bor und besonders an kohlenstoffhaltigen Boriden deutlich, da mit physikalischen Methoden (z.B. Mikrosonde) sowohl Bor als auch Kohlenstoff nur schwer bestimmbar sind.

Die in der Raumgruppe Imam orthorhombisch kristallisierenden Boride mit der Grundstruktur des $MgAlB_{14}$ konnen als etwas verzerrte dichtest gepackte Schichten von fast kugelformigen Ikosaedern aufgefaßt werden. Dabei sind die Ikosaeder kettenförmig in c-Richtung direkt eines über dem anderen angeordnet. Diese Ikosaederketten sind sowohl durch interikosaedrische B-B-Bindungen als auch durch Einzelboratome miteinander verknupft. Die Metallatome besetzen partiell interstitielle Lucken im Bornetzwerk (75). Bei Natriumboriden bleibt eine der 2 Lückensorten frei, die andere wird teilweise mit Natrium besetzt (76).

Diese kurze Übersicht macht die große strukturelle Vielfalt

borreicher Boride deutlich. Besonders bei ternären Boriden mit Nichtmetallen als Fremdatomen können sich mit ähnlichen analytischen Zusammensetzungen trotz der Beibehaltung des Borikosaeders als Strukturelemente die verschiedensten Borstrukturen bilden.

Tabelle 1 Aluminiumboride, Aluminiumcarboride, Magnesiumaluminiumboride und verwandte Verbindungen

Verbindung	Raumgruppe Kristallsystem	Zellparameter	Literatur
$AlBe_{0,8}B_{24,2}$	$P4_2/nnm$ tetragonal	a=8,82 c=5,08	(68)
AlB_{50}	$P\bar{4}2m$ tetragonal	a=8,808 c=5,061	(46)
α-AlB_{12}	$P4_12_12$ tetragonal	a=10,158 c=14,270	(50)
ß-AlB_{12}	I2/m2/m2/a orthorhombisch	a=12,34 b=12,63 c=10,16	(77)
$C_2Al_3B_{48}$	I2/m2/m2/a orthorhombisch	a=12,34 b=12,63 c=10,16	(71)
γ-AlB_{12}	$P2_12_12_1$ orthorhombisch	a=16,56 b=17,53 c=10,16	(78)
AlB_{10}	$B2/b2_1/m2/m$ orthorhombisch	a=8,881 b=9,1 c=5,69	(72)
C_4AlB_{24}	$B2/b2_1/m2/m$ Orthorhombisch	a=8,81 b=9,1 c=5,69	(71)
C_4AlB_{24}	$B2/b2_1/m2/m$ orthorhombisch	a=8,88 b= 9,1 c=5,96	(73)
$C_8Al_{2,1}B_{51}$	$C2/m2/L2_1/m$ orthorhombisch	a=5,69 b=8,881 c=9,1	(74)
AlC_4B_{40}	$R\bar{3}m$ rhomboedrisch	a_{hex}=5,642 c_{hex}=12,367	(79)
$MgAlB_{14}$	Imam orthorombisch	a=10,313 b=8,115 c=5,848	(75)
$Mg_{0,5}AlB_{14}$	Imam orthorhombisch	a=5,848 b=8,115 c=10,313	(76)
Mg_2B_{14}	Imam orthorhombisch	a=5,970 b=8,125 c=10,480	(76)
Na_xBB_{14}	Imam orthorhombisch	a=5,847 b=8,415 c=10,298	(76)

2.4. Supraleitende borreiche Boride und supraleitende Übergangsmetallcarbide bzw. Übergangsmetallnitride

2.4.1. Einleitung

Dieses Kapitel wurde in die Einführung über die strukturchemischen Grundlagen eingefügt, da in der vorliegenden Arbeit I-tetragonale ternäre Boride mit eindimensionalen Metall-Nichtmetall-Ketten in Richtung der c-Achse dargestellt werden sollten. Von diesen Verbindungen wurde nun erwartet, daß sie wie bestimmte Übergangsmetallcarbide und -nitride mit NaCl-Struktur, bei denen die Leiterketten orthogonal stehen, supraleitend sind. Eine besondere Eigenschaft der darzustellenden Boride schien das Vorliegen dieser Ketten, die über Borikosaeder miteinander verbunden sind, zu sein. Bei den A15-Strukturen sind Niobketten das entscheidende Strukturelement und für die Höhe der Sprungtemperatur verantwortlich. Diese Niobketten können eindimensional betrachtet werden und die Zustandsdichte der Elektronen wird bei dieser Struktur als eindimensionaler Fall behandelt. Im Gegensatz dazu muß die Elektron- Phonon -Wechselwirkung dreidimensional angenommen werden, da die A15-Strukturen strenggenommen keine eindimensionalen Leiter sind (130). Strukturen dieser Art erwiesen sich bisher als optimal für hohe Sprungtemperaturen. Von den darzustellenden I-tetragonalen Boriden wurde nun ein ebenso quasieindimensionales Verhalten angenommen.

Im Abschnitt 2.4.2. soll gezeigt werden, daß auch in borreichen Boriden Supraleitung möglich ist und in Absatz 2.4.3. werden dann die supraleitenden Übergangsmetallcarbide bzw. -nitride mit Natriumchlorid-Struktur beschrieben.

2.4.2. Supraleitende borreiche Boride

Neben den borreichen Boriden mit Ikosaederstruktur sind auch borreiche Boride mit Boroktaedern und Borcuboktaedern als Strukturelementen bekannt. In beiden Fällen werden große Metallatome zur Bildung dieser Strukturen benötigt. So sind Dodekaboride mit Borcuboktaedern nur darstellbar, wenn das zentrale Metallatom nicht kleiner als Zr und nicht größer als Dy ist (80). Diese Hexa- und Dodekaboride kristallisieren beide in kubischen Elementarzellen. Bei den Metallboriden MB_6 besetzen die Oktaeder die Ecken eines Würfels, der das zentrale Metallatom umgibt. Die Dodekaboride können als modifizierte NaCl-Struktur aufgefaßt werden, wobei sich an der Stelle des Cl^- ein Kuboktaeder B_{12} befindet. Näher soll auf diese Strukturen hier nicht eingegangen werden, da deren Darstellung aus den Elementen B,C,N,Ti und V, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt, nicht möglich ist.

Erstmals konnten B.T.Mathias e.a. (81) bei borreichen Boriden im Jahr 1968 eine Supraleitung feststellen. Die meisten nichtmagnetischen Seltenerdmetallhexa- und dodekaboride zeigten eine Supraleitfähigkeit, wogegen die nichtmagnetischen Tetraboride, die ebenfalls gute metallische Leiter sind, diese Eigenschaft bis 0.35 K nicht zeigten. In der Tabelle 2 sind die supraleitenden Boride mit ihrer jeweiligen Sprungtemperatur angegeben.

Tabelle 2 supraleitende borreiche Boride

Verbindung	Sprungtemperatur T_s (K)
ScB_{12}	0,39
YB_6	6,5-7,1
YB_{12}	4,7
ZrB_{12}	5,82
LaB_6	5,7
LuB_{12}	0,48
ThB_6	0,76

Nach B.T.Mathias sollte diese Supraleitung nur bei dreidimensionalen kubischen Anordnungen auftreten, wie es ja hier der Fall ist. Ein metallisches kubisches Bor sollte nach B.T.Mathias (81) ebenfalls supraleitend sein, da die beschriebenen Hexa- und Dode-

kaboride vom atomistischen Standpunkt aus hauptsächlich Bor sind. D.B.Sullenger und Mitarbeiter (82) konnten dann bereits 1969 ein kubisches Bor mit 1708 Boratomen pro Elementarzelle in einer Plasmaflamme darstellen. Diese Verbindung zeigte Ähnlichkeit mit den Hektoboriden (z.B. YB_{66}) sowohl im Röntgenbeugungsmuster als auch Gitterparameter a=23,43 Å·(YB_{66}: a=23,44 Å). Es wird daher angenommen (83), daß im kubischen Bor trotz der anderen Raumgruppe Pn3n (YB_{66}: Fm3c) ein ähnliches Ikosaedergitter vorliegt wie bei den Hektoboriden. Eine detailierte Beschreibung dieses Strukturtyps würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ein Fremdatomgehalt kann beim kubischen Bor bis heute noch nicht ausgeschlossen werden. Mc.Conville und Sullenger (84) nahmen dann 1976 Messungen der Sprungtemperatur am kubischen Bor vor. Es zeigte sich jedoch bis zu 0,04 K und bei Drucken bis zu 100 kbar keine Supraleitfähigkeit. Die gemessenen kleinen Kristalle (0,05 mm) hatten jedoch eine Zusammensetzung MeB_x (300 = x = 600) mit Ca,Al und Si als Hauptverunreinigungen. Bis heute kann also die Supraleitfähigkeit eines völlig sauberen kubischen Bors noch nicht ausgeschlossen werden.

2.4.3. Supraleitende Übergangsmetallcarbide und Übergangsmetallnitride mit NaCl-Struktur

1931 stellte Hägg (85) einen interessanten Satz von empirischen Regeln für die Bildung von Kristallstrukturen der Übergangsmetallcarbide, -nitride, -boride und -hydride auf, deren allgemeine Gültigkeit bis heute außer Zweifel steht. Die Strukturen dieser Verbindungen sind vom Radienverhältnis $r=r_x/r_{Me}$ abhängig (r_x ist der Radius des interstitiellen Atoms, r_{Me} der des Übergangsmetalls). Bei r kleiner als 0,59 bildet das Metallatom sehr einfache Strukturen: fcc,bcc,hcp oder einfach hexagonal. Die Nichtmetalle besetzen dann die größten Lücken der Metallstruktur, wobei das interstitielle Atom etwas großer sein muß als die interstitielle Lücke, da sonst die Struktur instabil wird. Wenn r größer als 0,59 ist, bilden die Metall- und Nichtmetallatome kompliziertere Strukturen.

Die Besetzung aller Oktaederlücken in einem fcc Metallgitter durch die Nichtmetalle führt zur kubischen B1- oder NaCl-Struktur,

die sehr häufig von Übergangsmetallmonocarbiden - und mononitriden gebildet wird. Diese Struktur ist natürlich auch durch alternierende Metall-Nichtmetall-Ketten. die orthogonal aufeinander stehen, erklärbar.

Diese Einlagerungsverbindungen mit NaCl-Struktur sind über einen großen Phasenbereich stabil (z.B. TiC_{1-x} ist stabil von $TiC_{0,97}$ bis $TiC_{0,5}$).

Eine große Anzahl solcher Carbide und Nitride hat supraleitende Eigenschaften mit relativ hoher Sprungtemperatur T_c, hohem kritischen Magnetfeld H_c und hohen kritischen Stromdichten j_c. Die Tabelle 3 gibt die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Daten an.

Tabelle 3 Supraleitende Übergangsmetallcarbide und -nitride mit Gitterparameter, T_c, Valenzelektronenzahl und Literaturangabe

Verbindung	Gitterparameter a in Å	T_c in K	Valenzelektronenzahl	Literatur
TiC	4,325	0,05	4	(86)
TiN	4,242	5,5	4,5	(86)
$VC_{0,88}$	4,164	0,05	4,25	(86)
VC		3,2	4,5	(126)
VN	4,130	8,5	5	(86)
NbC	4,471	11,1	4,5	(86)
NbN	4,389	15,8	5	(86)
$NbN_{0,8}(TiC)_{0,2}$		18,0	4,8	(87)

Um über die Höhe der Sprungtemperaturen neuer Verbindungen mit B1-Struktur Aussagen machen zu können, wendet man verschiedene empirische Regeln an.

1. Nach Mathias (88) ist die mittlere Zahl der Valenzelektronen eines Stoffes eine für die Supraleitung entscheidende Größe. Als Valenzelektronen werden alle Elektronen in nicht abgeschlossenen Schalen gezählt. Die mittlere Valenzelektronenzahl wird dann als arithmetisches Mittel über alle Valenzelektronen bestimmt. Zwischen den Valenzelektronenzahlen 4 und 5 liegt bei Legierungen ein starkes Maximum der Übergangstemperatur. Dies konnte N.Pesall (87) bei Untersuchungen von pseudobinären B1-Systemen (z.B. NbN-TiC) bestätigen. Er erhielt bei einer Valenzelektronenzahl von ca. 4,8 ein Maximum der Sprungtemperatur (siehe Tabelle 3).

2. Bei Carbiden und Nitriden mit B1-Struktur ist die Höhe der Sprungtemperatur vom Metall/Nichtmetall-Verhältnis abhängig. Die Sprungtemperatur sinkt mit der Zahl der Leerstellen in jedem Teilgitter (86). Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, zeigt beispielsweise $VC_{0,88}$ keine Sprungtemperatur. Vor kurzem gelang es erst eine annähernd stöchiometrische Verbindung darzustellen. 1977 konnten Geerk und Mitarbeiter (126) Kohlenstoffionen in $VC_{0,88}$-Einkristalle implantieren. VC zeigte danach eine Sprungtemperatur von 3,2 K.
3. Giorgi e.a. (89) entdeckten eine Beziehung zwischen dem Gitterparameter und der Sprungtemperatur. Sie fanden, daß bei allen B1-Monocarbiden und Mononitriden bei zunehmendem Gitterparameter T_c immer steigt.

Eine gezielte Anwendung dieser Regeln führte zur höchsten bisher bei Übergangsmetallcarbiden- und -nitriden gemessenen Sprungtemperatur von 18 K für $(NbN)_{0,8}(TiC)_{0,2}$ (87).

2.5. Das System Bor-Kohlenstoff

Die wichtigste und wahrscheinlich einzig thermodynamisch stabile Verbindung im Phasensystem Bor-Kohlenstoff ist das rhomboedrische Borcarbid. Die Struktur dieses $B_{13}C_2$ wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.2.1. beschrieben. Auffällig ist die große Phasenbreite des Borcarbids von 4 bis 28 Atom% Kohlenstoff (11). Um einen so großen Stabilitätsbereich zu erklären, schlägt Matkovich (95) drei grundsätzliche Besetzungsmöglichkeiten in der 15-atomigen Elementarzelle vor: 1. Substitution von B und C auf den 15 Plätzen; 2. Leerstellen auf den 15 Plätzen; 3. zusätzliche Lückenbesetzung. K. Ploog (96) fand freien Kohlenstoff als Graphit in durch Gasphasenabscheidung dargestellten Borcarbidproben, die mehr als 21 Gew% Kohlenstoff enthielten (B_4C = 21,7 Gew% C).

Von den in Tabelle 4 aufgeführten Bor-Kohlenstoffphasen wurde das $B_{50}C_2$ schon im Kapitel 2.3.1. über die I-tetragonalen Boride behandelt. Es bleibt noch eine kurze Beschreibung des orthorhombischen Borcarbids der Zusammensetzung B_8C. Nach K. Ploog und M. Druminski (97) ist die Struktur dieses B_8C aus stabilen $(B_{12})_4C_2$-Untereinheiten aufgebaut. Diese vom I-tetragonalen $B_{48}B_2C_2$ her bekannten Elementarzellen sind hier über einzelne C-Atome in der ab-Ebene miteinander verknüpft. Wegen der starken Fehlordnung der durch Gasphasenabscheidung erhaltenen Kristalle konnte noch nicht entschieden werden, ob die Elementarzelle aus acht $(B_{12})_4C_2$-Einheiten (a=35,909 b=17,653 c=5,094 Å) gebildet wird, oder ob vier $(B_{12})_4C_2$-Untereinheiten (Gitterkonstanten: a= 17,955 b=17,653 c=5,094 Å) durch eine Verzwillingung die große Elementarzelle vortäuschen. In der Tabelle 4 sind nur die einigermaßen gut charakterisierten Bor-Kohlenstoffphasen außer der rhomboedrischen Phase aufgeführt.

Tabelle 4 Die neben dem rhomboedrischen Borcarbid in der Literatur gut charakterisierten Bor-Kohlenstoffphasen

Zusammensetzung	Strukturelle Eigenschaften		Literatur
$B_{48}B_2C_2$	tetragonal d=2,43 g/cm^3	a=8,722 b=5,08 Å	(56)
B_8C	orthorhombisch d=2,42 g/cm^3	a=35,909 b=17,653 c=5,094 Å	(97)

Zusammensetzung	Strukturelle Eigenschaften	Literatur
$B_{11}C_4$	pseudomonoklin a=8,784 b=5,607 ß=60°29' c=5,172 Å d=2,496 g/cm^3	(98)
$B_{0,1-6,8}C$	ß-Phase nach Epel'baum kubisch innenzentriert a=3,17 Å d=2,42-2,50 g/cm^3	(99)

2.6. Das System Bor-Stickstoff

Im binären System Bor-Stickstoff sind bis heute fünf polymorphe Phasen beschrieben worden, von denen vier die Zusammensetzung BN besitzen. Die fünfte borreiche Phase ist das bereits in Kapitel 2.3.1. beschriebene I-tetragonale Bornitrid. Dieses Bornitrid konnte von H.Schmidt (92) in unserem Arbeitskreis durch Gasphasenabscheidung von Borhalogeniden und molekularem Stickstoff mit Wasserstoff bei Temperaturen von 1150-1400°C dargestellt werden. Der Einbau von Stickstoff ist temperaturabhangig und die I-tetragonale Struktur kann mit der Zusammensetzung $B_{55}N$ (bei 1150°C) bis $B_{27,5}N$ (bei 1400°C) gebildet werden.

Die bekannteste Form des Bornitrids, ein mikrokristallines Material der Zusammensetzung BN mit Schichtenstruktur, wird immer mit dem isoelektronischen Graphit verglichen. Beide Substanzen zeigen ein weiches schuppiges Gefüge und besitzen hohe Schmelzpunkte. Graphit leitet jedoch den elektrischen Strom, Bornitrid ist ein ausgesprochener Nichtleiter. Die Struktur dieses hexagonalen Bornitrids wurde 1950 von R.S.Pease (100) untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die ausgedehnten Schichten von BN-Sechsecken nicht wie bei Graphit jeweils genau senkrecht über der zweitnächsten Schicht liegen, sondern daß die Atome der Sechseckschichten genau über den Atomen der direkt benachbarten Schicht liegen. Dabei befindet sich, wie die Abbildung 11 zeigt, jedes Boratom der einen Schicht genau über einem Stickstoffatom der nächsten Schicht und umgekehrt. Trotzdem sind die Gitterkonstanten für die hexagonale Zelle (a=2,504 c=6,661 Å) denen des Graphits sehr ähnlich. A.Herold (101) isolierte bei der Umsetzung von KCN mit Boroxyd im Graphitschiffchen eine neue rhomboedrische Phase des Bornitrids (a=2,504 c=10,01 Å). Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten

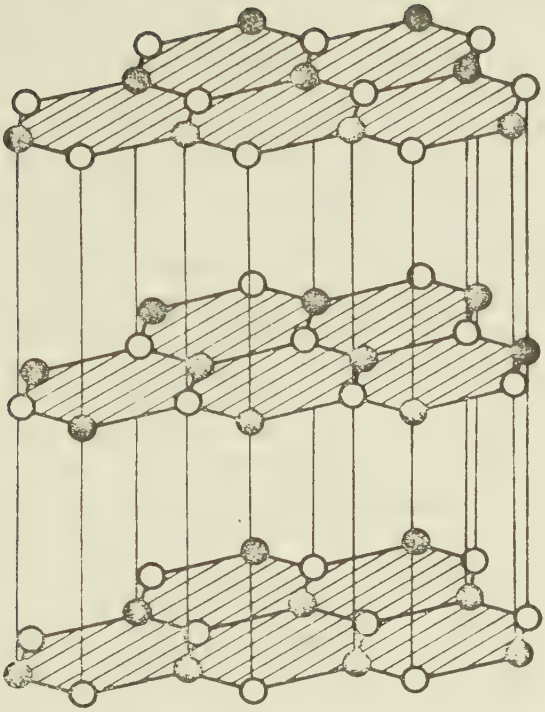


Abb.11 Die Struktur des hexagonalen Bornitrids

(a=a c:c=2:3) läßt vermuten, daß die Bindungsabstände innerhalb und zwischen den Schichten in beiden Formen identisch sind und lediglich seitliche Translationen im Spiel sein dürften. Das hexagonale Bornitrid kann in einem weiten Bereich struktureller Zustände durch besondere Art der thermischen Behandlung und Anwesenheit von Verunreinigungen dargestellt werden (102,103). Dabei können viele Varianten von Schichtfehlordnungen realisiert werden. LCAO-Studien erklären die geringe elektische Leitfähigkeit des Bornitrids im Vergleich zum Graphit (104). Die Bindung im Graphit kann durch lokalisierte sp^2-Orbitale und delokalisierte π-Orbitale entlang der hexagonalen Flächen beschrieben werden. Die π-Elektronen sitzen in einem π-Band, welches das höchste Valenzband und das niedrigste Leitfähigkeitsband enthält. Daraus resultiert eine Leit-

fähigkeit parallel zu den Flachen und ein relativ hoher Widerstand senkrecht dazu. Im Bornitrid sind die σ-Bindungen in der Ebene auf dieselbe Weise angeordnet, wobei aber ein gewisser ionischer Beitrag von π-Elektronen vom Stickstoff zum Bor vorhanden sein muß, damit Doppelbindungen fur die Resonanz-π-Orbitale erzeugt werden können. Hier ist dann das π-Elektronenband in zwei Unterbänder mit dem Energieunterschied von 4,6 eV aufgeteilt, von denen nur das niedrigere aufgefüllt ist. Die Breite dieser verbotenen Zone kann die Isolatoreigenschaften des Bornitrids erklären.

R.H.Wentorf (105) konnte hexagonales Bornitrid bei Temperaturen von 1500-2000°C und Drucken von 50000-90000 atm in eine kubische Zinkblendestruktur unter der katalytischen Wirkung von Alkalimetallnitriden (z.B. Li_3N) umwandeln. Die Phasenumwandlung ohne Katalysator erfordert noch scharfere Reaktionsbedingungen (110-120 kbar und 2000-4000 K) (106). Bei niedrigeren Temperaturen und noch höheren Drucken entsteht eine tetraedrische Struktur, die sogenannte Wurtzit-Form des Bornitrids. Trotz sehr kleiner Kristalle bei beiden Modifikationen konnten die Phasen eindeutig charakterisiert werden. Der Gitterparameter für die kubische Struktur beträgt a=3,62 Å und die hexagonalen Achslängen für den Wurzit-Typ sind a=2,55 und c=4,20 Å.

J.B.Condon und Mitarbeiter (107) konnten 1976 eine weitere neue Phase im System Bor-Stickstoff isolieren. Die Reaktion von Stickstoff mit ß-Bor bei 1873 K führte über eine isolierbare Zwischenstufe B_6N zum hexagonalen Bornitrid. Dieses B_6N zeigte ein dem B_6O ähnliches Rontgenbeugungsmuster. Bis heute sind aber weder genaue Analysen- noch Strukturdaten dieser wahrscheinlich metastabilen Form vorhanden.

2.7.Das System Bor-Titan

Die metallreiche Seite dieses binären Phasensystems war und ist Gegenstand ausgeprägten Studiums. Aus der Tabelle 5 wird ersichtlich, daß bisher nur über zwei borreiche Titanboride berichtet wurde. H.M.Greenhouse und Mitarbeiter (108) hielten es für möglich, daß die bei ihrer Zersetzung von TiC und B_4C bei 1920°C im Graphittiegel neben TiB_2 und C gebildete Phase ein TiB_{12} sein könnte. Es muß jedoch bezweifelt werden, daß es sich hier um eine binäre Pha-

se handelt, da natürlich der Einbau von Kohlenstoff nicht ausgeschlossen werden kann. Von diesem sogenannten TiB_{12} wurden aber bisher weder analytische Daten, noch Dichtewerte, noch Angaben über Gitterparameter veröffentlicht. Die zweite borreiche Phase, das I-tetragonale Titanborid $(B_{12})_4Ti_{1,3...2,0}$, wurde von E.Amberger und K.Polborn (69,109) dargestellt. Es gelang eine eindeutige Strukturbestimmung, über die bereits im Kapitel 2.3.1. berichtet wurde.

Tabelle 5 In der Literatur beschriebene Bor-Titanphasen

Zusammensetzung	Strukturelle Eigenschaften	Literatur
Ti_2B	tetragonal: a=6,11 c=4,56 Å	(110)
TiB	kubisch, NaCl-Struktur a=4,24 Å	(110)
$TiB_{1,1}$	orthorhombisch: a=6,12 b=3,06 c=4,56 Å bzw. pseudotetragonal: a=2b	(111)
Ti_3B_4	orthorhombisch: a=3,259 b=13,72 c=3,042 Å	(112)
Ti_2B_5	hexagonal: a=2,98 c=13,98 Å Raumgruppe: $P6_3/mmc$	(110)
TiB_2	hexagonal: a=3,028 c=3,228 Å Raumgruppe: P6/mmm	(113)
TiB_{12}		(108)
$Ti_{1,3-2,0}B_2B_{48}$	tetragonal: a=8,83 c=5,072 Å Raumgruppe: $P4_2/nnm$	(109)

Titan bildet ein sehr stabiles Diborid TiB_2 (113), das ein außerordentlich guter thermischer und elektrischer Leiter ist und erst bei 2900°C schmilzt (114). Die Homogenitätszone dieser Phase soll schmal sein. TiB_2 kristallisiert hexagonal in einer Struktur vom AlB_2-Typ. Diese Struktur enthält graphitartige Borschichten, die durch hexagonal dicht gepackte (hcp) Schichten des Metalls getrennt sind. Das Zentrum eines hexagonalen Borrings liegt direkt ober- und unterhalb eines jeden Metallatoms.

Die anderen metallreichen Boride besitzen nicht die Bedeutung des Diborids. Sie sind zum großen Teil nicht eindeutig identifiziert, da meist nur Pulveraufnahmen interpretiert wurden und genaue Analysenangaben fehlen. Titanmonoborid soll sowohl als $TiB_{1,1}$ (111) pseudo-tetragonal mit FeB-Struktur, die Borzickzackketten

enthält, als auch kubisch in der Zinkblende-Struktur kristallisieren (110). L.H.Anderson und R.Kiessling (115) schlugen für das kubische Monoborid jedoch eine NaCl-Struktur vor. Das Ti_2B (110) hat von den Achslängen her eine große Ähnlichkeit mit dem $TiB_{1,1}$. Es könnte sich also auch hier um das $TiB_{1,1}$ mit der pseudo-tetragonalen Zelle handeln, da zur Achslangenbestimmung des Ti_2B nur Pulverdaten herangezogen wurden.

Die hexagonale Zelle des Ti_2B_5 (110) enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist isostrukturell mit W_2B_5. Die orthorhombische Elementarzelle des mit Ta_3B_4 isostrukturellen Ti_3B_4 (112) enthält ebenfalls zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bisher wurde noch kein gutes Phasendiagramm des binären B-Ti-Systems in der Literatur angegeben.

2.8. Das System Bor-Vanadium

Bisher wurden auch hier analog dem System Bor-Titan hauptsachlich metallreiche Boride untersucht.
Die Tabelle 6 gibt einen Überblick über die bisher in der Literatur erwähnten binären Phasen des Systems Bor-Vanadium. Als einzige borreiche Phase ist bisher das I-tetragonale Vanadiumborid $(B_{12})_4B_2V_{1,5-1,9}$ (69,121) bekannt, das schon in Kapitel 2.3.1. beschrieben wurde.

Vanadiumborid ist isostrukturell mit TiB_2 (AlB_2-Typ). In der hexagonalen Zelle beträgt der B-B-Abstand 1,730 Å (TiB_2:1,748) und der Me-B-Abstand 2,319 Å (TiB_2:2,379). Diboride mit AlB_2-Struktur werden von einer sehr großen Anzahl von Metallen gebildet. K.E.Spear (122) nannte als Grund dafür die Fähigkeit der Metalle sich von der kugelförmigen Gestalt her zu deformieren, um die Lücke im MeB_2 auszufüllen und um möglichst guten Me-Me-Kontakt zu erreichen.

V_3B_4 ist isomorph mit Ti_3B_4 und besitzt die Ta_3B_4-Struktur mit Doppelketten von Boratomen. V_2B_3 und V_5B_6 sind kristallchemisch verwandt und haben die gleichen Achslängen. Die Verhältnisse um die strukturell fast gleichen V_3B, V_2B und V_3B_2 sind noch nicht vollständig geklärt. Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten macht V_3B unwahrscheinlich und V_3B_2 wahrscheinlicher, wobei ein Ersatz der in V_3B_2 vorhandenen B-B-Paare durch

Einzelboratome zu V_2B führen würde. Eine sichere Entscheidung kann erst eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gekoppelt mit einer chemischen Analyse bringen.

Tabelle 6 In der Literatur beschriebene Bor-Vanadiumphasen

Zusammensetzung	Strukturelle Eigenschaften	Literatur
VB_2	hexagonal: a=2,998 c=3,057 Å Raumgruppe: P6/mmm	(113)
VB	orthorhombisch: a=3,10 b=8,17 c=2,98 Å	(116)
V_3B_4	orthorhombisch: a=3,03 b=13,18 c=2,986 Å	(117)
V_2B_3 und V_5B_6	orthorhombisch: a=3,061 b=18,4 Raumgruppe: Cmcm c=2,984 Å	(118)
V_3B_2,V_2B,V_3B	tetragonal: a=5,735 c=3,026 Å Raumgruppe: P4/mbm	(119,120)
$B_{48}B_2V_{1,5-1,9}$	tetragonal: a=8,824 c=5,072 Raumgruppe: $P4_2/nnm$	(121)

2.9. Die ternären Systeme B-C-Ti, B-N-Ti, B-C-V und B-N-V

Bisher wurden nur vereinzelt ternäre Phasen der oben genannten Systeme untersucht. Erfolg war nur teilweise auf der metallreichen Seite beschieden. Im besonderen wurde versucht, Bornitride und Borcarbide der Übergangsmetalle mit NaCl-Struktur zu erzeugen. Diese Verbindungen hätten die Zusammensetzung MeB_xC_{1-x}. Bis heute wurde keine feste Lösung zwischen solchen Boriden und Nitriden bzw. Carbiden beobachtet. Im System VN-B zeigte sich keine Lösung von Bor in Vanadiumnitrid beim Zumischen von 2-20% Bor zu VN (87). Auch Spear, Schäfer und Gilles (123) erhielten bei der Reaktion von BN mit VN unter Stickstoffatmosphäre bis 2400 K nur eine sehr geringe Löslichkeit von Stickstoff in Vanadiumboriden. Alyamovskii und Mitarbeiter (124) berichteten über ein kubisches Titanbornitrid mit Defektstruktur, das im NaCl-Gitter kristallisiert. Die Größe des Gitterparameters dieser Phase ist vom zunehmendem Borgehalt abhängig. Charakteristisch soll außerdem das Vorhandensein von Leerstellen in beiden Teilgittern sein. Cantarel und Mitarbeiter (139) konnten bei Temperaturen unterhalb 1500°C ebenfalls eine ternäre kubische Phase $TiB_{1-x}N_x$ durch Gasphasenabscheidung erhal-

ten. Eine Löslichkeit des TiB_2 in TiC von 3,2 Gew.% wurde bei der Gasphasenabscheidung von $TiCl_4$, BCl_3 und CCl_4 mit H_2 bei 1100-1700°C festgestellt (125). Eine neue ternäre Phase konnte dabei nicht erhalten werden.

Es kann somit festgestellt werden, daß die ternären Phasen B-C-Ti, B-N-Ti, B-C-V und B-N-V bisher nur unvollständig auf der metallreichen Seite untersucht worden sind. Über die borreiche Seite dieser ternären Systeme ist bis heute noch nichts bekannt.

3. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit wurde speziell durch Berichte über binäre Metallboride, Borcarbide und Bornitride mit I-tetragonaler Borstruktur angeregt. Den Ausgangspunkt bildete die Dissertation von K. Polborn (69) in unserem Arbeitskreis. Er konnte die Strukturen von I-tetragonalen Titan- und Vanadiumboriden aufklären. Die Metallatome besetzen dabei die Punktlage 2(a) und die Einzelboratome die Punktlage 2(b) in der Raumgruppe $P4_2/nnm$. Dies ergibt als wichtiges Strukturelement in beiden Phasen lineare Metall-Einzelboratom-Ketten parallel zur c-Achse. Im I-tetragonalen Borcarbid $B_{48}B_2C_2$ und Bornitrid $B_{48}B_2N_2$ (56) besetzen Kohlenstoff bzw. Stickstoff die kleinen tetraedrischen Lücken 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 (Punktlage 2(b) in der Raumgruppe $P4_2/nnm$). Die Einzelboratome sind beim $B_{48}B_2C_2$ statistisch auf die Lücken 2(a) und 4(c) (aufgespalten in 8(i) und 8(h)) verteilt, beim I-tetragonalen Bornitrid besetzen sie hauptsächlich die Lücke 8(h).

Es sollte nun also möglich sein ternäre Phasen darzustellen, bei denen in die Punktlage 2(a) (0,0,0 und 1/2,1/2,1/2) Metallatome und in die Punktlage 2(b) (0,0,1/2 und 1/2,1/2,0) Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome eingebaut werden. Der Einbau der Fremdatome auf diese Weise würde dann lineare Metall-Kohlenstoff (Stickstoff)-Ketten ergeben. Die strukturelle Verwandtschaft dieser ternären Phasen mit parallelen Metall-C(N)-Ketten zu den supraleitenden Übergangsmetallcarbiden und -nitriden mit aufeinander orthogonal stehenden Ketten weckt Interesse an den physikalischen Eigenschaften solcher I-tetragonaler ternärer Boride bei

tiefen Temperaturen.

Aufgabe der vorliegenden Dissertation war es nun solche I-tetragonalen ternären Boride mit linearen Metall-Kohlenstoff bzw. Stickstoff-Ketten darzustellen, Einkristalle der neuen Phasen zu erhalten und exakte Einkristallstrukturanalysen durchzuführen. Für eventuelle Messungen der Sprungtemperatur erschien die Züchtung von relativ großen Kristallen wichtig zu sein. Besonderes Augenmerk sollte bei der Präparation der ternären Boride auf eine möglichst stöchiometrische Besetzung der genannten Lücken gelegt werden. Die Erzeugung der ternären Phasen könnte jedoch schwierig sein, da zur Stabilisierung des I-tetragonalen Borgitters entweder Metallatome geeigneter Größe, oder Kohlenstoff- und Stickstoffatome für sich bereits ausreichen. Es besteht also die Möglichkeit, daß sich nur binäre Phasen nebeneinander bilden.

Eine weitere interessante Frage war, ob bei diesen ternären Systemen auf der borreichen Seite nur I-tetragonale Boride gebildet werden, oder ob auch den ternären Aluminiumcarboboriden (z.B. C_4AlB_{24},$C_2Al_3B_{48}$) verwandte Strukturen entstehen.

Als Dotierungsmetalle sollten Titan und Vanadium ausprobiert werden. Präparative Gründe für diese Auswahl waren: 1.Beide Metalle bilden leichtflüchtige Halogenide, was die Grundvoraussetzung für die Anwendung des van Arkel/de Boer-Verfahrens (131) ist. 2.Einige dieser Halogenide konnten mit Wasserstoff im für die Bildung des I-tetragonalen Gitters optimalen Temperaturbereich von 1100-1200°C mit hinreichender Geschwindigkeit zersetzt werden. 3.K.Polborn (69) konnte Titan und Vanadium auf Grund der oben genannten präparativen Voraussetzungen in das Gitter des I-tetragonalen Bors bereits einbauen, wobei natürlich auch der geeignete Atomradius der beiden Metalle zum Einbau in das Gitter eine wichtige Rolle spielte. Titan und Vanadium wurden außerdem wegen der möglichen Supraleitungseigenschaften der neuen Phasen ausgewählt, da im besonderen Vanadiumnitrid eine Sprungtemperatur von 8,5 K (86) besitzt.

Die Darstellung der ternären Phasen sollte mit dem van Arkel/de Boer-Verfahren (131) erfolgen. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Aufwachstechnik, bei der eine oder mehrere gasförmige Komponenten an einer heißen Substratoberfläche unter Abschei-

dung der reinen Elemente zerlegt werden. Mit sehr reinen Ausgangsverbindungen kann man bei extrem sauberen Reaktionsbedingungen sehr reine Produkte erhalten. Schmelzreaktionen werden dagegen häufig durch die Einschleppung von Fremdatomen aus dem Tiegelmaterial beeinflußt. Dies gilt besonders für die Darstellung von Borphasen, da Bor fast mit jedem Element bei erhöhter Temperatur reagiert.

Als Substratoberfläche wurde röntgenamorphes Bornitrid BN auf spektralreinem Graphit verwendet. Dieses Material hatte sich in unserem Arbeitskreis bei Substrattemperaturen bis zu 1750°C (90) sehr gut bewährt. Eine Diffusion von Kohlenstoff aus dem Graphitkern oder von Stickstoff aus dem Bornitrid wurde bei einwandfreien BN-Überzügen nicht beobachtet. Der Graphitkern sollte mit einer Hochfrequenz-Induktionsheizung erhitzt werden.

4.Beschreibung und Interpretation der präparativen Arbeiten

4.1.Abscheidung von röntgenamorphem Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol

Für die Abscheidung von elementarem Bor und borreichen Boriden aus der Gasphase eignen sich grundsätzlich zwei Methoden der Substratheizung. Die elektrische Widerstandsheizung von Metalldrähten (z.B.Tantal (16)) besitzt den Nachteil, daß die meisten dieser Materialien stark mit dem abgeschiedenen Bor reagieren. Bei Temperaturen über 1250°C versagten die früher in unserem Arbeitskreis benutzten Tantaldrähte völlig, da sie zu Tantaldiborid durchreagierten. In der vorliegenden Arbeit wurde die zweite Methode der Substratheizung, nämlich die Hochfrequenz-Induktionsheizung verwendet. Um den Nachteil der meisten verwendbaren Materialien, die Eindiffusion von Fremdatomen in die Abscheidungsprodukte, zu vermeiden, wurde röntgenamorphes Bornitrid, welches selbst bei hohen Temperaturen gegen Bor vollkommen inert ist, als Substratoberfläche verwendet. Es wirkt als Diffusionsbarriere gegenüber dem Substratkern aus Graphit. Graphit eignet sich als Substratkern besonders gut, da er im Hochfrequenzfeld wegen seines

höheren spezifischen Widerstands eine höhere Wirkleistung aufnimmt als das ebenfalls gut mit BN überziehbare Wolfram (91).

Das Verfahren der Abscheidung von Bornitrid auf Graphit durch Pyrolyse von 2.4.6.-Trichlorborazol wurde in unserem Arbeitskreis von H.Schmidt (92) entwickelt. 2.4.6.-Trichlorborazol wurde nach C.A.Brown und A.W.Laubengayer (93) auf trockenem Wege nach der Reaktion

$$3\ BCl_3 + 3\ NH_4Cl \longrightarrow B_3N_3Cl_3H_3 + 9\ HCl$$

dargestellt. Die Reaktion wurde bei ca. 220°C im Röhrenofen durchgeführt, wobei das Präparat am kalten Ende des Reaktionsrohres in langen weißen Nadeln ausfiel. Die Darstellung in Chlorbenzol als Lösungsmittel (94,128) erübrigte sich wegen der möglichen Verunreinigung mit C-haltigen Verbindungen. Das Präparat läßt sich zwar unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit aufbewahren (129), es wurde aber immer frisch hergestelltes Trichlorborazol verwendet, da ältere Produkte nicht mehr im erforderlichen Maße sublimierbar waren.

Die Ergebnisse von H.Schmidt (92), daß die besten BN-Überzüge bei einer Substrattemperatur von 1200-1250°C und einer Tension des Trichlorborazols von 3 Torr (Temperatur des Trichlorborazolvorrats 60°C) in einer HV-Apparatur erzeugt werden, fanden auch in der vorliegenden Arbeit ihre Bestätigung.

Auf Grund der Erfahrungen von H.Schmidt (92) und P.Rauh (90), daß BN-Überzüge beim Abkühlen leicht abplatzen können, sollten die Graphitsubstrate zuerst mit Bornitrid überzogen werden und dann ohne Unterbrechung (d.h. ohne Abkühlung des Substrats) die Halogenide im Wasserstoffstrom pyrolisiert werden. Versuche auf diese Weise in der unter 7.2. beschriebenen Apparatur zu ausreichend dicken BN-Überzügen zu gelangen scheiterten jedoch. Bläuliche Gasentladungen beim Aufheizen des Graphitsubstrats verhinderten die Bildung eines ausreichenden Überzugs, da sich das sublimierende $B_3N_3Cl_3H_3$ bereits vor dem heißen Scheibchen zersetzte. Die Gasentladungen traten in einem Bereich von 0,05 bis 0,2 Torr auf. In der Pyrolyseapparatur konnte kein besseres Vakuum erreicht werden. Versuche die Substrate bei einem höheren Anfangsdruck zu überziehen scheiterten an der jetzt nicht ausreichenden Sublimation des Trichlorborazols. Im Reaktionsrohr bildete sich außerdem häufig ein weißer Niederschlag der allgemeinen Zusammensetzung

$B_xN_xCl_yH_y$. Versuch 1 -hier bildete sich bei einer Pyrolyse eines BCl_3/H_2-Gemischs direkt nach der Präparation eines Bornitridüberzugs in der Pyrolyseapparatur ein I-tetragonales Borid- bestätigt die Ergebnisse von P.Rauh (90), daß durch solche Verunreinigungen im Pyrolyserohr unkontrolliert Stickstoff in die Borabscheidung eingebaut werden kann, wobei I-tetragonales $B_{50}N_x$ (x=0-2) entsteht.

Aus diesen Gründen wurden dann doch die BN-Überzüge in einer eigenen HV-Apparatur dargestellt. Ein mögliches Abplatzen der Überzüge konnte meist durch vorsichtiges Abkühlen des Substrates verhindert werden. Die Güte der BN-Überzüge wurde dann noch unter dem Stereomikroskop beurteilt. Einen Hinweis auf die Dicke des Überzugs lieferten auch Interferenzringe am Graphitstab, auf dem die Substrate befestigt waren. Bei ausreichend dicken Überzügen waren diese erst in ca. 5cm Entfernung vom Substrat zu sehen, bei dünnen unmittelbar unter dem Substrat oder auf diesem, da bis zu den Interferenzringen ein BN-Überzug existiert. Wegen einer möglichen Kohlenstoffdiffusion wurden zu dünne Bornitridüberzüge ebenso wie die rissigen oder teilweise abgeplatzten verworfen.

4.2.Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen

4.2.1.Pyrolysen von BCl_3/H_2-Gemischen

In ersten Versuchen sollte die Gängigkeit und Handhabung der im Abschnitt 7.2. beschriebenen Pyrolyseapparatur getestet werden. Die Apparatur war so konstruiert, daß Graphitsubstrate mit Bornitrid im Hochvakuum überzogen werden konnten und direkt anschließend die Halogenide ohne Abkühlen des Scheibchens im H_2-Strom pyrolysiert werden konnten. Im Versuch 1 wurde dieser Weg dann bestritten. Neben ß-Bor bildete sich bei der Pyrolyse eines BCl_3/H_2-Gemisches bei 1150°C viel I-tetragonales Bor. Ohne Fremdatomzusatz sollte jedoch das Gitter des I-tetragonalen Bors nicht entstehen. Die Bildung des I-tetragonalen Gitters kann nur so erklärt werden: 1.Der BN-Überzug war zu dünn, somit konnte Kohlenstoff aus dem Graphitkern das I-tetragonale Gitter induzieren. (Der Überzug konnte natürlich nicht unter dem Stereomikroskop geprüft werden!). 2.Es befanden sich von der Zersetzung des 2,4,6-

Trichlorborazols in Bornitrid noch Nebenprodukte ($B_xN_xCl_yH_y$) im Reaktionsraum. Der in diesen Zersetzungsprodukten enthaltene Stickstoff hat dann das I-tetragonale Gitter induziert. Dies wurde auch schon von P.Rauh (90) beobachtet.

Wegen des möglichen Einschleppens von Fremdatomen in die Abscheidung wurden die weiteren Versuche mit geprüften und in einer eigenen Apparatur dargestellten BN-Substraten durchgeführt. Versuch 2 zeigt bereits, daß jetzt die Pyrolysebedingungen sauber sind, da sich bei der Abscheidung des BCl_3/H_2-Gemisches bei 1200°C nur mehr ß-Bor bildete. Weitere Abscheidungen reiner Bormodifikationen erübrigten sich, da diese in unserem Arbeitskreis schon ausgiebig untersucht wurden.

4.2.2.Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/H_2$-Gemischen

Ziel der Versuche 3 bis 5 war, das von K.Polborn (69) gefundene binäre I-tetragonale Borid $B_{48}B_2Ti_2$ in der in Abschnitt 7.2. beschriebenen Apparatur darzustellen. K.Polborn konnte das I-tetragonale Titanborid nur in einem sehr engen Bereich der Versuchsparameter darstellen. Besonders auffällig war, daß sich das I-tetragonale Titanborid nur bei relativ geringen H_2-Strömungsgeschwindigkeiten (1,5 l/h H_2 durch BCl_3 und $TiCl_4$) und kleinen Tensionen des BCl_3 und $TiCl_4$ bildete.

Die angegebenen Daten sind: Versuchstemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3:
-60°C/18 Torr
Temp. und Dampfdruck des $TiCl_4$:
-27,5°C/0,4 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$
je 1,5 l/h
Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$=45:1

Im Versuch 3 wurden die Tensionen des BCl_3 und $TiCl_4$ etwas höher eingestellt als angegeben (BCl_3:23 Torr; $TiCl_4$:0,6 Torr), die sonstigen Parameter aber beibehalten. Die Abscheidung enthielt jedoch kein I-tetragonales Borid, sondern nur reine Borphasen (ß-Bor und II-tetragonales Bor). Eine Wiederholung dieses Versuchs (Versuch 4) brachte kaum verbesserte Ergebnisse, da sich nur wenig I-tetragonales Borid neben viel ß-Bor gebildet hatte.

Der Grund für diese schlechten Versuchsergebnisse lag in der zu tief gewählten Temperatur des $TiCl_4$-Vorrats, da bei -26 bis -27°C $TiCl_4$ gefriert und somit in der benutzten Pyrolyseapparatur nicht mehr handhabbar ist. Bei Versuch 5 wurde dann der Dampfdruck des $TiCl_4$ leicht erhöht (auf -24°C/0,7 Torr). Jetzt entstand als einzige Phase I-tetragonales Titanborid in mikrokristalliner bis einkristalliner Form. Eine Titananalyse von 12,1 Gew.% Titan stand mit der gemessenen Dichte von 2,58-2,59 g/cm^3 (ber. für 2,58 g/cm^3: $B_{50}Ti_{1,54}$ mit 12,0 Gew.% Ti) in Einklang.

Auf weitere Versuche, die Darstellungsbedingungen für das binäre $B_{48}B_2Ti_2$ zu optimieren wurde verzichtet, da in der vorliegenden Arbeit ternäre I-tetragonale Boride dargestellt werden sollten, die natürlich wieder veränderte Versuchsparameter bedingen.

4.2.3. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen

Nach der gelungenen Darstellung des $B_{48}B_2Ti_2$ konnten die Versuche mit dem Gemisch $BCl_3/TiCl_4/CHCl_3/H_2$ in Angriff genommen werden. Als Kohlenstoffquelle für die folgenden Pyrolysen wurde Chloroform verwendet, da das von K.Ploog (132) für die Herstellung des I-tetragonalen Borcarbids benutzte Methan bei den hier gegebenen sehr kleinen H_2-Strömungsgeschwindigkeiten und niedrigen Dampfdrucken des BCl_3 und des $TiCl_4$ nicht mehr genau dosiert hätten werden können. Es hätte eine Strömungsgeschwindigkeit des CH_4 von ungefähr 1 bis 10ml/Std. eingestellt werden müssen.

Auf die Versuche mit binären $BCl_3/CHCl_3/H_2$-Gemischen konnte verzichtet werden, da sich das $B_{48}B_2C_2$ bei den gegebenen Substrattemperaturen von 1100-1200°C jederzeit leicht bildet (132).

Bei der Versuchsreihe wurde mit kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und niedrigen Tensionen gearbeitet. Dieses fast ruhende System mit kleinem Angebot an Reaktionsgas sollte sich für die Erzeugung von gut kristallisiertem Material als vorteilhaft erweisen.

Der Versuch 6 mit dem Molverhältnis $BCl_3:CHCl_3:TiCl_4$ = 19,7:1,5:1 brachte bei 1160°C Substrattemperatur nur TiB_2 und ein I-tetragonales Borcarbid als abgeschiedene Phasen. Hier muß kurz auf die Debye-Scherrer-Aufnahmen der I-tetragonalen Phasen eingegangen werden. I-tetragonales Borcarbid und I-tetragonales Titanborid zeigen natürlich große Ähnlichkeit der Pulveraufnahmen. Bei den

Intensitäten der Reflexe treten jedoch wesentliche Unterschiede auf. Ein Charakteristikum der I-tetragonalen Metallboridphasen ist der sehr intensive innerste Reflex (110) bei ϑ=7,0°, der bei einer photographischen Aufzeichnung der Intensitätsdaten durch Weissenberg-Aufnahmen im Fall der I-tetragonalen Borcarbide nicht beobachtet werden kann. So konnte K.Ploog (132,56) bei Debye-Scherrer-Aufnahmen von $B_{48}B_2C_2$ diesen Reflex nicht beobachten. Bei J.C.Hoards Einkristalldaten (60) des $B_{48}B_2$ (Diffraktometermessung) erhält der Reflex (110) die Intensität 3 einer Skala von 1 bis 100. Dieser Reflex erhält bei den Einkristalldaten K.Polborns (69,109) von $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ die Intensität 100. Die Intensität dieses Reflexes stellt also ein Maß für den Metalleinbau in das I-tetragonale Borgitter dar. Bei fast vollständiger Besetzung der Punktlage 2(a) mit Titan wird der (110) Reflex der stärkste beobachtete Reflex. Von einer schwachen Intensität kann man auch auf eine geringe Besetzung des Borgitters mit Metallatomen schließen.

Debye-Scherrer-Aufnahmen von Versuch 6 zeigten nun eine sehr schwache Intensität des Reflexes bei ϑ=7,0°. Daraus kann man auf eine sehr geringe Besetzung des I-tetragonalen Gitters mit Titan schließen. Mikrokristallines Titanborid wurde wahrscheinlich wegen der zu hoch gewählten Tension des $TiCl_4$ (1,2 Torr) gebildet.

Für Versuch 7 wurden deshalb die Versuchsparameter deutlich in Richtung eines niedrigeren C- und Ti-Anteils geändert. Das Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ war hier 32,7:1,11:1 bei einer Tension von 0,85 Torr des $TiCl_4$. Als Produkt schied sich nur ein I-tetragonales Borid der Dichte 2,46 g/cm^3 ab. Dieser Dichtewert lag nur um 0,03 g/cm^3 höher als der von K.Ploog für das I-tetragonale Borcarbid $B_{48}B_2C_2$ angegebene. Die Debye-Scherrer-Aufnahme und diese Dichte zeigten an, daß nur sehr wenig Titan in das I-tetragonale Gitter eingebaut wurde.

Wie empfindlich die Bildung des I-tetragonalen Titanborids von Versuchsparametern abhängt, zeigt Versuch 8: eine Erhöhung der Substratemperatur von 1120° auf 1150°C führte zum Ziel. Die gesamte Abscheidung konnte als I-tetragonales Borid identifiziert werden. Die Kristallinität des Produkts reichte von grob- bis einkristallin. Auffällig war, daß sich die Kristalle nur am Scheibenrand bildeten. Dichtemessungen ergaben aber relativ kleine Werte von 2,51 bis 2,52 g/cm^3 bei mikro- bis grobkristallinem Ma-

terial. Die Dichte eines der kleinen Kriställchen zu bestimmen war leider nicht möglich. Von dieser Abscheidung wurde ein angeschliffenes Bruchstück mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde auf den Titangehalt untersucht. Es ergab sich bei diesem Bruchstück eine Schwankung im Titangehalt von 6,1 bis 8,0 Gew.% Titan. Die Kristalle dieser Abscheidung waren, soweit sie untersucht wurden, Zwillingskristalle, deren beide Komponenten gleichgewichtig waren und unter einem Zwillingswinkel von $36^{\circ}52'$ zwischen den a-Achsen zusammengewachsen waren.

Bei Versuch 9 wurde die Substrattemperatur auf $1200^{\circ}C$ erhöht, die anderen Parameter jedoch nur geringfügig modifiziert. Es ergab sich kaum eine Verbesserung der Abscheidung, die zu ca. 80% mikrokristallin war und ebenfalls nur am Rand grob- bis einkristalline Formen, jedoch in geringerer Ausbeute als in Versuch 8, aufwies. Auf jeden Fall wurde die gesamte Abscheidung als I-tetragonales Borid identifiziert. Auf den Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigte sich, daß der Reflex bei $\vartheta=7^{\circ}$ bei Pulveraufnahmen von mikro- bis grobkristallinen Bruchstücken ohne freiliegende Kristalle erheblich schwächer in der Intensität war als bei Aufnahmen mit Kristallen. Dichtebestimmungen ergaben ebenfalls eine große Diskrepanz zwischen Kristallen und grob- bis mikrokristallinem Material. Die Dichte eines freiliegenden Kriställchens betrug 2,66 g/cm^3 und die Dichte eines Bruchstücks in der Nähe des Randes 2,55 g/cm^3. Die Kristalle waren auch hier Zwillinge und Mehrlinge (siehe Versuch 8).

Mit den Parametern von Versuch 9 und einer Absenkung der Versuchstemperatur auf $1150^{\circ}C$, d.h. fast dieselben Versuchsbedingungen wie bei Versuch 8, sollten bei Versuch 10 endlich unverzwillingte Einkristalle erhalten werden. Die Abscheidung war ausschließlich grob- bis einkristallin, und es hatte sich nur das I-tetragonale Borgitter gebildet. Auch hier war die Diskrepanz in der Dichte zwischen den Kristallen am Rand und dem Untergrund vorhanden (Untergrund: 2,3-2,58 g/cm^3; Kristall: 2,63 g/cm^3). Auf dieser Abscheidung konnte schließlich ein Einkristall entdeckt werden, der zur Röntgenstrukturanalyse herangezogen wurde. Am Diffraktometer ergaben sich die Achslängen von a=8,887 Å und c=5,062 Å. Die Strukturrechnung des Kristalls führte zu einer kristallchemischen Zusammensetzung von $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$. Die daraus

ermittelte röntgenographische Dichte von 2,625 g/cm^3 steht in gutem Einklang mit der gemessenen Dichte von 2,63 g/cm^3. Auffällig ist die lange a-Achse im Vergleich zum $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ (69,109) mit 8,83 Å und zum $B_{48}B_2C_2$ mit 8,77 Å. Schon diese veränderten Gitterparameter zeigen die Existenz eines neuen ternären I-tetragonalen Borids $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ an. Ein deutlicher Hinweis auf den Einbau von Kohlenstoff kann aus den röntgenographischen Dichten geführt werden. Die kristallchemische Formel $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ führt mit dem ermittelten Elementarvolumen von 399,79 Å^3 zu einem Wert für die röntgenographische Dichte von 2,625 g/cm^3; eine kristallchemische Zusammensetzung ohne Kohlenstoff, also $B_{48}B_2Ti_{1,86}$, ergibt nur einen Wert von 2,615 g/cm^3. Dieser Wert liegt im Vergleich zur gemessenen Dichte (2,63 g/cm^3) eindeutig zu niedrig, auch wenn für die Dichtemessung nach der Schwebemethode mit dem Pyknometer ein Fehler von $\pm$0,005 g/cm^3 angenommen werden muß.
Wegen der Schwierigkeiten unverzwillingte Einkristalle dieser I-tetragonalen ternären Boridphase zu erhalten, wurde diese Abscheidung keiner naßchemischen Analyse unterzogen. Da bei einer 120minütigen Pyrolyse außerdem nur 20 bis 25 mg Borid abgeschieden werden, hätte außerdem nur eine Atomart analysiert werden können. Die folgenden Pyrolysen wurden dann auch zum Teil durchgeführt, um ausreichendes Ausgangsmaterial für Analysen zu erhalten.

Die Abbildungen 12 bis 15 zeigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Versuchs 10. Abbildung 12 verdeutlicht, daß die Kristalle nur am Rand des Scheibchens aufwachsen. Auf Abbildung 13, einer Vergrößerung von Abbildung 12, erkennt man, daß fast alle Kristalle verzwillingt sind. Die Abbildung 14 zeigt daraus einen Zwillingskristall (Zwillingswinkel 36°52'). Auf Abbildung 15 ist dann ein vereinzelter Einkristall neben den Zwillingskristallen zu sehen.

Bei Versuch 11, einer Wiederholung von Versuch 8, wurde Titan kolorimetrisch bestimmt. Die Abscheidung mit einer hauptsächlichen Dichte von 2,52 g/cm^3 lieferte einen Analysenwert von 6,7 Gew.% Titan. Dieser Wert stimmt gut mit der Titananalyse an der Mikrosonde des Versuchs 8 von 6,1-8,0 Gew.% Ti überein.

Die Versuche 12 und 13 sollten dann den Einfluß einer verringerten bzw. erhöhten Strömungsgeschwindigkeit unter Beibehaltung der sonstigen Parameter von Versuch 10 auf die abgeschiedenen Pro-

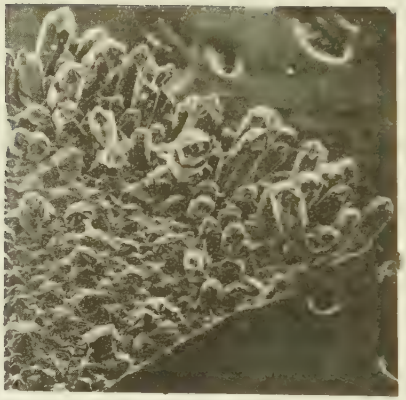


Abb.12 Bruchstück der I-tetr. Bor-Kohlenstoff-Titan-Phase (Versuch 10), Kristalle bilden sich nur am Rand der Abscheidung
Vergrößerung: 58 x Bildkante: 1,8mm

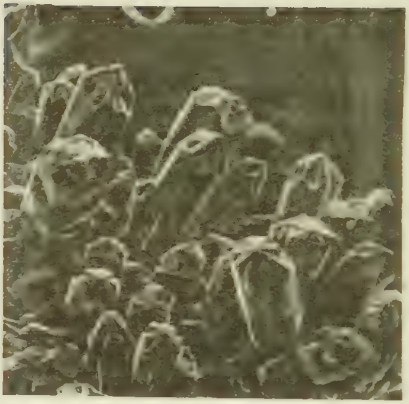


Abb.13 Ausschnitt von Abb.12 verzwillingte Kristalle am Rand der Abscheidung
Vergrößerung: 120 x Bildkante: 0,8mm

Abb.14 Ausschnitt von Abb.13 typischer Zwillingskristall des $B_{48}C_2Ti_x$ (Zwillingswinkel $36^o52'$) mit den charakteristischen Einschnitten
Vergrößerung: 580 x Bildkante: 0,17mm

Abb.15 Einkristall der Phase $B_{48}C_2Ti_x$ zwiwchen Zwillingskristallen (Versuch 10)
Vergrößerung: 600 x Bildkante: 0,17mm

dukte untersuchen. Versuch 12 führte bei einer verringerten Strömungsgeschwindigkeit von 1,2 l/h durch jedes Verdampfergefäß nicht zur Verbesserung sondern zur Verschlechterung der Kristallinität des Materials. Es entstand sogar neben dem I-tetragonalen Material etwas ß-Bor. Bei Versuch 13 bildete sich auf Grund der hohen Strömungsgeschwindigkeit von 4,75 l/h durch jedes Verdampfergefäß nur mehr grobkristallines Material mit einer geringen Dichte von 2,42-2,51 g/cm^3. Die Boranalyse mit 91,1 Gew.% zeigte ebenfalls an, daß in das gebildete I-tetragonale Borcarbid nur wenig Titan eingebaut war.

Ausreichendes Material für Analysen, besonders die Kohlenstoffbestimmung, konnte also nur durch Verlängerung der Versuchsdauer erhalten werden. Dabei war besonders wichtig festzustellen, ob in den Kristallen auch wirklich Kohlenstoff enthalten war. Daher mußten die Versuche so geführt werden, daß zumindest viele große verzwillingte Kristalle entstanden, um sowohl an mikrokristallinem Material, als auch an den Kristallen selbst analytische Bestimmungen durchführen zu können.

Ein weiteres Ziel der nächsten Versuche war, so große Kristalle pyrolytisch zu erzeugen, daß an ihnen makroskopische Meßmethoden zur Bestimmung der Supraleitfähigkeit durchgeführt werden können. Große Kristalle waren dafür notwendig, da die Messung der Supraleitfähigkeit darauf beruhen sollte, daß das Maß der Verdrängung der Feldlinien eines angelegten Magnetfeldes aus dem Meßkristall bestimmt werden konnte, da bei Eintritt der Supraleitung die Feldlinien des Magnetfeldes den Kristall nicht mehr durchdringen können.

Durch die Verlängerung der Versuchsdauer auf 240 Minuten bei Versuch 14 und 15 konnte natürlich bedeutend mehr Material abgeschieden werden. Erfreulich war, daß erheblich größere, bis zu 0,5mm lange Kristalle am Rand der Abscheidungen aufgewachsen waren. Die Kristalle waren alle Zwillinge oder Mehrlinge. Es konnten jetzt gute Dichtebestimmungen an diesen Mehrlingskristallen des $B_{48}C_2Ti_2$ durchgeführt werden. Die experimentellen Dichten lagen bei 2,65-2,66 g/cm^3 für die einzelnen Kristalle ohne grobkristallinem Material. Unter Zugrundelegung der Gitterparameter des Einkristalls von Versuch 10 ergibt sich für eine volle Besetzung der Punktlage 2(a) mit Titan und der Punktlage 2(b) mit Kohlen-

stoff, also für $(B_{12})_4C_2Ti_2$ eine röntgenographische Dichte von 2,653 g/cm^3. Ein Vergleich der experimentellen mit der röntgenographischen Dichte zeigt, daß die Kristalle voll mit Titan und auch mit Kohlenstoff besetzt waren. Auch hier führt eine Berechnung der Dichte mit einer kristallchemischen Formel $B_{48}B_2Ti_2$, d.h. ohne Kohlenstoff, zu einem deutlich niedrigerem Wert: d= 2,643 g/cm^3. Bei Versuch 15 wurde dann eine Kohlenstoffanalyse fast der gesamten Abscheidung durchgeführt. Die Bestimmungsmethode beruhte auf der Verbrennung des Kohlenstoffs zu CO_2 und anschließendem Auswiegen desselben in Natronasbest. Um eine einigermaßen genaue Analyse durchführen zu konnen, mußte fast die gesamte Abscheidung von ca. 60mg Gewicht zur Analyse herangezogen werden. Die Bestimmung ergab 3,4 Gew.% (ber. für $B_{48}C_2Ti_2$: 3,7 Gew.% C) Kohlenstoff, wobei der Wert wegen der oft unvollständigen Verbrennung eher als zu niedrig anzusehen ist. Die Menge an Kristallen war auch hier noch zu gering, um damit allein analytische Bestimmungen durchführen zu können.

Abbildung 16 zeigt ein Seitenprofil des Versuchs 14. Man sieht deutlich die Mehrlingskristalle aus dem grobkristallinen Material herauswachsen.

Eine weitere Verbesserung konnte mit den Versuchen 16 und 17 erzielt werden. Bei einer Versuchsdauer von 540 Minuten bildeten sich am Rand noch größere Kristalle von $B_{48}C_2Ti_2$. Eine konduktometrische Kohlenstoffanalyse ergab bei Versuch 16 3,9 Gew.% Kohlenstoff, wobei grobkristallines Material verwendet wurde. Der Borgehalt von Versuch 17 (grobkristallines Material) mit der durchschnittlichen Dichte von 2,60 g/cm^3 wurde zu 85,2 Gew.% (ber. für $B_{48}C_2Ti_{1,5}$: 84,4 Gew.% B) Bor bestimmt.

Die Versuche 18 und 19 sollten dann den Einfluß einer anderen Substratgeometrie, nämlich einer BN-überzogenen Halbkugel bzw. Kalotte aus Graphit testen. Bei 330 bis 375 Minuten Versuchsdauer war die Kristallbildung nicht mehr nur auf einen Teil der Substratoberfläche beschränkt. Es wuchsen bis zu 2mm lange Kristalle aus dem grobkristallinen Untergrund, wobei die längsten Kristalle an der den Gasstrom zuerst treffenden Kalottenspitze entstanden. Eine halbkugelförmige Substratoberfläche erwies sich also für die Einheitlichkeit der Produkte als besonders vorteilhaft. Dichtemessungen ergaben kaum einen Gradienten im Titaneinbau. Die Kristalle

hatten die Dichte 2,64-2,66 g/cm^3. Die Abbildung 17 zeigt einen Mehrlingskristall aus Versuch 19.

Jetzt konnten auch von gut kristallisiertem Material aussagekräftige Analysen durchgeführt werden. Versuch 19 lieferte folgende Werte:

		ber. für $B_{48}C_2Ti_2$:
15,1 Gew.% Ti	(Mikrosonde)	15,0 Gew.% Ti
3,7 Gew.% C	(kondukt.Verbrennungsanalyse)	3,8 Gew.%C
80,4 Gew.% B	(Mannitmethode)	81,2 Gew.%B

Diese Daten bestätigen die vorausgesagte kristallchemische Zusammensetzung der titanreichen ternären Phase $B_{48}C_2Ti_{\leq 2}$ bei Einkristallen oder stark verzwillingten Kristallen.

Messungen der Supraleitfähigkeit dieser Kristalle brachten leider kein positives Ergebins. Daraus kann jedoch noch nicht geschlossen werden, daß diese I-tetragonalen ternären Boride mit Metall-Nichtmetall-Ketten grundsätzlich keine Supraleitfähigkeit zeigen, da z.B. auch das Titancarbid mit NaCl-Struktur keine Sprungtemperatur hat. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die schon äußerlich erkennbaren Wachstumsfehler der Kristalle (siehe Abb.17) eine fehlerfreie Ausdehnung der Titan-Kohlenstoff-Ketten verhinderten.

Schwierigkeiten bereitete die Aufstellung kristallchemischer Formeln für die entstandenen ternären Phasen mit kleinem Titangehalt. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Bruchstücken mit einer Dichte von ca. 2,52 g/cm^3 entsprachen natürlich dem Beugungsmuster des I-tetragonalen Borcarbids bzw. Titanborids mit einer mittleren Intensität des Reflexes (110) bei ϑ ungefähr 7. Mit Achslängen von 8,80 Å ($\pm$0,02 Å) und c=5,07 Å ($\pm$0,02 Å) konnten sie tetragonal im Einklang mit der Raumgruppe $P4_2/nnm$ indiziert werden. Der Metallgehalt der Phasen mit einer Dichte von ca. 2,52 g/cm^3 war gut bestimmbar (Mikrosonde: 6,1-8 Gew.% Titangehalt gemessen an einem Bruchstück des Versuchs 8; 6,7 Gew.% Titan bei kolorimetrischer Analyse). Kohlenstoffanalysen sicherten den Wert 2 (Versuch 16 bei etwas höherer Dichte) in der allgemeinen kristallchemischen Formulierung $(B_{12})_4B_x^{4(c)}C_2^{2(b)}Ti_y^{2(a)}$ ab. Wegen der Ungenauigkeit der Boranalyse (Aufschluß; Titation der Borsäuere mit der Mannitmethode unter Maskierung des Titans) von $\pm$1,5 Gew.% konnten keine sicheren Rückschlüsse auf den Borgehalt

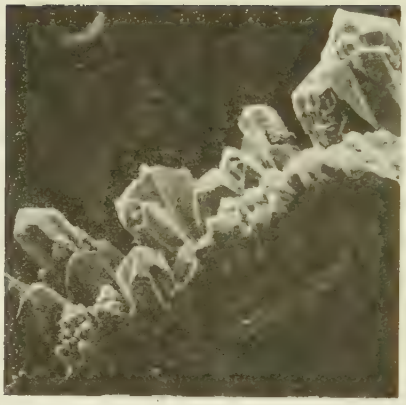


Abb.16 Aufwachsprofil des $B_{48}C_2Ti_2$ (Versuch 14)
Vergrößerung: 74 x Bildkante: 1,35mm

Abb.17 Mehrlingskristall des $B_{48}C_2Ti_2$, erzeugt bei sechsstündiger Pyrolyse (Versuch 19)
Vergrößerung: 130 x Bildkante: 0,77mm

gezogen werden. Unter Zuhilfenahme all dieser Daten wurde dann die kristallchemische Zusammensetzung der titanarmen ternären Phase zu $(B_{12})_4B_{1,2}C_2Ti_{0,83}$ für eine Dichte von 2,52 g/cm^3 ermittelt. Ohne die zusätzlichen 1,2 Boratome pro Elementarzelle ergäbe sich ein Titangehalt von 8,8 Gew.%, was deutlich außerhalb der Fehlergrenze für die Titananalyse liegt.

4.2.4.Zusammenfassung

Die Darstellung ternärer Verbindungen von Bor, Kohlenstoff und Titan mit hohem Borgehalt wurde im Temperaturbereich von 1100-1200°C durch gleichzeitige pyrolytische Reduktion von BCl_3,$CHCl_3$ und $TiCl_4$ untersucht. Bei Molverhältnissen BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ von 30:1,1:1 bis 39:1,1:1 bildete sich nur das Gitter des I-tetragonalen Bors. Bei einem Molverhältnis von 20:1,5:1 entstand ein Zwei-Phasen-System aus TiB_2 und I-tetragonalem Borid. Andere ternäre oder binäre Strukturen bildeten sich nicht.

Im Temperaturbereich von 1150°-1170°C wurden die in Kristallinität und Fremdatomgehalt besten Abscheidungen erhalten. So wuchsen Kristalle bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung von

$B_{48}C_2Ti_2$ auf. Bei niedrigeren Abscheidungstemperaturen (1120°C) bildete sich nur mehr ein I-tetragonales Borid mit sehr geringem Titangehalt. Höhere Substrattemperaturen (1200°C) führten zu einer Verschlechterung des abgeschiedenen Produkts in Kristallinität und Metallgehalt.

Im Vergleich zu den Abscheidungen mit dem binären System $BCl_3/TiCl_4/H_2$ ergab sich durch die Beimischung von Kohlenstoff (bzw. $CHCl_3$) eine schlagartige Verbesserung der Abscheidungen in Kristallinität und Einheitlichkeit des Strukturtyps. Neben der optimalen Substrattemperatur wurde ein großer Einfluß der H_2-Strömungsgeschwindigkeit auf die Kristallinität und Zusammensetzung des abgeschiedenen ternären Borids beobachtet. Bei großen Strömungsgeschwindigkeiten entstehen keine Kristalle mehr und in das Gitter des I-tetragonalen Bors wird nur mehr wenig Titan eingebaut.

Kristalle bildeten sich nur am Rand der Graphitscheibchen. Der Grund hierfür kann in einer verwirbelten Strömung des Transportgases um das Scheibchen liegen oder durch einen Temperaturgradienten auf dem Scheibchen bedingt sein. Der Temperaturgradient von innen nach außen (am Rand höhere Temperatur) rührt von der Wärmeableitung durch den in der Mitte des Scheibchens sich befindlichen Graphithaltestab her. Auf halbkugelförmigen Substraten wuchsen dann Kristalle auf der gesamten Substratoberfläche, wobei der vom Gasstrom am ersten getroffene Teil der Halbkugel ("Spitze") etwas bevorzugt war.

Durch Verlängerung der Pyrolysedauer konnten bis zu 2mm lange, stark verzwillingte Kristalle gezüchtet werden. Es zeigte sich, daß die Größe der Kristalle nicht linear mit der Pyrolysedauer zunimmt. Limitierender Faktor war der Spannungsbereich des Hochfrequenzgenerators, da bei zunehmender Kristallschichtdicke die Abscheidungstemperatur nur mit immer höherer Generatorleistung gehalten werden konnte.

Es wurde eine große Phasenbreite des Borids beobachtet. Hoher Metallgehalt war nur in Kristallen vorhanden. Der Metallgehalt des grob- und mikrokristallinen Materials bewegte sich zwischen 6 und 10 Gew.% Titan bei Abscheidungen mit Kristallen bis zu 15 Gew.% Titan. Grundsätzlich kann die neue ternare Phase als Lösung von Titan in I-tetragonalem Borcarbid $B_{50}C_2$ aufgefaßt werden, wobei

die Titanatome auf 2(a) die Einzelboratome auf 4(c) im Gitter successive überflüssig machen (kristallchemisch: $(B_{12})_4 B^{4(c)}_{2-0} C^{2(b)}_{2} Ti^{2(a)}_{0-2}$).

Röntgenographische Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ergaben für alle ternären Produkte die gleichen Linien mit teilweise starken Abweichungen in den Intensitäten. So konnte festgestellt werden, daß aus der Intensität des Reflexes (110) bei ϑca. 7° Rückschlüsse auf den Titangehalt gezogen werden können. Es zeigten sich auch leichte Abweichungen in den Netzebenenabständen, so daß man von einer systematischen Gitteraufweitung mit zunehmendem Titangehalt sprechen kann. Die gleichen Debye-Scherrer-Linien beweisen, daß alle Produkte unabhängig von ihrem Metallgehalt dem gleichen Strukturtyp angehören. Der Gittertyp des I-tetragonalen Bors wird unabhängig vom Metallgehalt des abgeschiedenen Produkts immer durch Kohlenstoff induziert.

Auf Grund der Phasenbreite der abgeschiedenen Produkte sind chemische Analysen natürlich problematisch und nur bedingt aussagekräftig, da sie immer nur den Mittelwert des Gehalts eines größeren Bereichs angeben. Ein guter analytischer Nachweis für die Phasenbreite des Borids konnte mit der Elektronenstrahlmikrosonde bezüglich des Titangehalts geführt werden. Bor und Kohlenstoffanalysen mit dieser Methode waren leider nicht möglich bzw. eindeutig falsch.

Die Tabelle 7 führt wichtige Versuchsdaten von ausgewählten Versuchen an. Es sind nur Versuche angegeben, bei denen als einzige Struktur die Struktur des I-tetragonalen Borids entstanden ist

Tabelle 7 Wichtige Versuchsdaten von ausgewählten Pyrolysen des Gasgemisches $BCl_3/CHCl_3/TiCl_4/H_2$ bei gleichen Molverhältnissen $BCl_3:CHCl_3:TiCl_4$ von ca. 35:1,2:1

Nr.	H_2-Geschw. l/h	Substrattemp. °C	Dauer Min.	Dichte g/cm³	Charakterisierung des I-tetr. Borids
7	4,5	1120	120	2,46	keine Kristalle 3 Gew.% Ti
10	4,5	1150	120	a) 2,55-58 b) 2,63	a) grobkr. ca. 8,9 Gew.% Ti b) Einkristall 14 Gew.% Ti
9	4,5	1200	120	a) 2,55 b) 2,66	a) grobkr. ca. 8,9 Gew.% Ti b) wenig Zwillingskr. 15 Gew.% Ti
12	3,6	1160-70	420	a) 2,46 b) -	a) mikrokr. 3 Gew.% Ti b) zu kleine Krist.
13	14	1160-70	180	2,42-51	grobkristallin 91,9 Gew.% B
15	4,5	1160	240	a) 2,6 b) 2,65-66	a) grobkr. Untergr. b) viele Mehrlingskr. Länge bis 0,5mm a+b) 3,4 Gew.% C
17	4,5	1160-70	540	a) 2,6 b) 2,66	a) grobkr. Untergr. b) viele Mehrlingskr. Länge bis zu 2mm a+b) 85,2 Gew.% B
19	4,5	1150-60	375	a) - b) 2,64-65	a) grobkr. Untergr. b) Mehrlingskr. auf gesamter Halbkugel Länge bis zu 2mm 15,1 Gew.% Ti 3,7 Gew.% C 80,4 Gew.% B

4.3. Pyrolysen von $BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen

4.3.1. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen

Ziel der Versuche 20 bis 22 war, das von K.Polborn (69,121) erstmals synthetisierte $B_{48}B_2V_2$ in der in Kap.7.2. beschriebenen Pyrolyseapparatur darzustellen. K.Polborn stellte bei seiner Versuchsreihe fest, daß das I-tetragonale Vanadiumborid sich bei einem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ von 280-316 :1 optimal bildet. In Versuch 20 sollte das I-tetragonale Vanadiumborid nach den Parametern von K.Polborn dargestellt werden. Als Produkt entstand bei 1200°C Abscheidungstemperatur ß-Bor. Bei Versuch 21 wurden dann die Versuchsparameter dergestalt geändert, daß der BCl_3-Dampfdruck gesenkt und der VCl_4-Dampfdruck erhöht wurde (Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$=39,5:1). Diese drastische Veränderung des Molverhältnisses $BCl_3:VCl_4$ führte auch hier noch zu feinkristallinem ß-Bor als einziger abgeschiedener Phase.

Die Versuche 20 und 21 nährten den Verdacht, daß sich einfach zu wenig VCl_4 im Gasgemisch befand. Bei Versuch 22 wurde der VCl_4-Dampfdruck auf ca. 1 Torr erhöht, die anderen Parameter des Versuchs 21 blieben in etwa erhalten. Jetzt bildete sich bei 1200°C neben etwas ß-Bor das I-tetragonale Vanadiumborid. Im Laufe des Versuchs beschlug ein brauner, etwas öliger Niederschlag das Reaktionsrohr vor der heißen Graphitscheibe. Der Niederschlag dürfte aus festem VCl_3 bestehen, da sich aus VCl_4/H_2-Gemischen bei ca. 500°C (auch bei niedrigeren Temperaturen) VCl_3 bildet (129). Dieser Niederschlag kann bei weiteren Versuchen als Indiz dafür gewertet werden, daß im laufenden Versuch eine ausreichende Menge an VCl_4 im Pyrolysegasgemisch ist. Die Versuchsparameter waren zwar noch nicht optimal verfeinert, auf weitere Versuche mit binären Gemischen konnte jedoch verzichtet werden, da bei ternären Gemischen die Versuchsbedingungen neu eingestellt werden müssen.

4.3.2. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/CHCl_3/H_2$-Gemischen

Zweck dieser Versuchsreihe war es, ein neues I-tetragonales ternäres Borid $B_{48}C_2V_2$ darzustellen und Einkristalle dieses Borids zu züchten. Die herzustellenden Einkristalle sollten hinreichende

Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse besitzen. Außerdem sollte an der neuen I-tetragonalen ternären Phase eine Messung der Sprungtemperatur durchgeführt werden.

Von Beginn an war ein ähnliches Pyrolyseverhalten der Systeme $BCl_3/CHCl_3/TiCl_4/H_2$ und $BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$ unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse von K.Polborn bei der Darstellung des binären Borids $B_{48}B_2V_2$ erwartet worden. Mit einem Molverhältnis $BCl_3:CHCl_3:VCl_4$ von 60:1,9:1 und einem VCl_4-Dampfdruck von 0,42 Torr bildete sich in Versuch 23 das I-tetragonale Borcarbid. ß-Bor wie bei den Versuchen 20 und 21 wurde auf Grund der Beimischung von Chloroform ins Pyrolysegas nicht erhalten. Versuch 24 brachte bei einer geringen Erhöhung der VCl_4-Tension dasselbe Ergebnis.

Für Versuch 25 wurde dann das Ergebnis des Versuchs 22 (Darstellung von $B_{50}V_2$ in der hier verwendeten Pyrolyseapparatur) übernommen. Die Beimischung des $CHCl_3$ erfolgte auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung des $B_{48}C_2Ti_2$ (siehe Kapitel 4.2.2.). Substrattemperatur (1170°C) und Strömungsgeschwindigkeit des H_2 durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 (je 1,5 l/h) wurden ebenfalls dieser Versuchsreihe entnommen. Bei einem Molverhältnis $BCl_3:CHCl_3:VCl_4$ von 31:1:1 entstand ein I-tetragonales Borid, in das Vanadium eingebaut war. Die Kristallinität dieser Phase ließ jedoch noch zu wünschen übrig. Es bildeten sich nur einige wenige Mehrlingskristalle, an denen Einkristalluntersuchungen unmöglich waren. Auch hier wurde wieder wie bei Versuch 22 im Gegensatz zu Versuch 23 und 24 ein brauner öliger Niederschlag aus VCl_3 am Reaktionsrohr oberhalb des heißen Scheibchens beobachtet.

Die Erhöhung der Substrattemperatur auf 1220°C und nochmalige Steigerung der VCl_4-Tension auf 1,1 Torr sollte dann in Versuch 26 zu einer entscheidenden Verbesserung der Abscheidung führen. Bezüglich der entstandenen Zwillingskristalle traf dies auch zu. Es entstanden Zwillingskristalle der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase bis zu einer Dichte von 2,65 g/cm^3. Leider konnte unter diesen Kristallen kein für die Röntgenstrukturanalyse verwertbarer entdeckt werden, da alle, wie in Abschnitt 5.2.1. beschrieben, einen Zwillingswinkel von 120° um die b-Achse aufwiesen. Für Analysen eignete sich diese Abscheidung nicht, da mikrokristallines Vanadiumdiborid neben der I-tetragonalen Phase aufgewachsen war und nicht abgetrennt werden konnte. Es traten auch hier, wie

in der Versuchsreihe zur Darstellung der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Titan-Phase große Dichteunterschiede auf. So wurde bei mikro- bis grobkristallinem Material eine Dichte von 2,50-2,53 g/cm^3 und bei Zwillingskristallen bis zu 2,65 g/cm^3 festgestellt (VB_2:4,61 g/cm^3). Bezüglich der Debye-Scherrer-Aufnahmen gilt das in Kapitel 4.2.3. über die ternäre I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase gesagte. Auch hier war die Intensität des Reflexes (110) bei ϑ ungefähr 7° ein Indiz für eine hohe Dichte des I-tetragonalen Borids und damit ein Gradmesser für den Vanadiumeinbau in das I-tetragonale Gitter. Als sehr schwierig erwiesen sich hier Bestimmungen der Achslängen der I-tetragonalen Phase mit Debye-Scherrer-Aufnahmen. Bei Aufnahmen von Zwillingskristallen wurden natürlich nur gepunktete Linien erhalten und die Aufnahmen von grob- bis mikrokristallinem Material führten zu relativ breiten Linien. Grob gesagt muß auch hier von einer Gitteraufweitung mit zunehmendem Metalleinbau gesprochen werden.

Die Abbildungen 18 und 19 zeigen Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der Abscheidung von Versuch 26 in steigender Vergrößerung. Auf Abbildung 18 ist ein Bruchstück der Abscheidung vom Rand zu sehen. Die Abbildung 19 zeigt dann Mehrlingskristalle stark vergrößert. Man kann deutlich die zu $B_{48}C_2Ti_2$ anders geartete Mehrlingsbildung erkennen (zum Vergleich: Abbildung 12 bis 14).

Ziel des Versuches 27 war es, eine gute Abscheidung des I-tetragonalen Borids ohne zusätzlichen VB_2-Aufwuchs zu erhalten, um aussagekräftige Analysen durchführen zu können. Hier wurde ganz frisch destilliertes VCl_4, das von jeglicher Beimengung an festem VCl_3 befreit war, in die Pyrolyseapparatur eingebracht und sofort der Pyrolyse unterzogen, da VCl_4 sehr leicht in VCl_3, das unter den gegebenen Bedingungen nicht pyrolysierbar ist, und Cl_2 zerfällt. Eine Absenkung der Abscheidungstemperatur auf 1150°C sollte außerdem noch die VB_2-Bildung verhindern. Die Abscheidung enthielt dann auch nur I-tetragonales Borid. Zwillingskristalle bildeten sich nur auf einer Seite des Scheibchenrandes. Außerdem stellte sich ein großer Dichteunterschied der Abscheidung zwischen der Seite mit Kristallen und der ohne Kristallen heraus (2,54 g/cm^3 und 2,49 g/cm^3 bei Bruchstücken ohne Kristallen). Der Vanadiumgehalt dieser Abscheidung wurde sowohl kolorimetrisch als auch mit der Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt. Die Messung

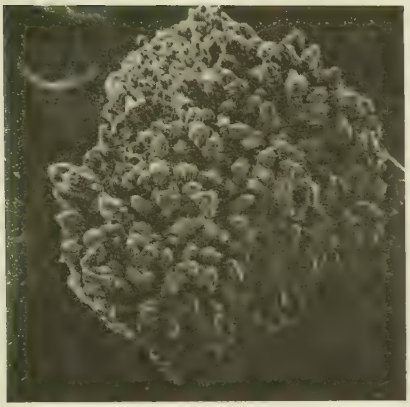


Abb.18 Bruchstück vom Rand einer Abscheidung aus $B_{48}C_2V_x$ mit vielen verwittert aussehenden Mehrlingskristallen (Versuch 26)
Vergrößerung: 65 x Bildkante: 1,5mm

Abb.19 Ausschnitt von Abb.18 Mehrlingskristalle mit gegenüber dem $B_{48}C_2Ti_x$ verschiedener Mehrlingsbildung
Vergrößerung: 640 x Bildkante: 0,15mm

eines angeschliffenen Bruchstücks der Hälfte des Scheibchens mit der höheren Dichte (2,54-2,56 g/cm^3) mit der Mikrosonde ergab eine deutlich unterschiedliche Verteilung des Vanadium in der Abscheidung, obwohl nachweislich kein Vanadiumdiborid aufgewachsen war. Punktmessungen führten zu Vanadiumgehalten von 6,8-12,6 Gew.%, wobei die höheren Vanadiumgehalte mehr in der Randnähe der Abscheidung festgestellt wurden. Die kolorimetrische Analyse führte zu 9,1 Gew.% Vanadium in dem Teil der Abscheidung mit der höheren Dichte. Zwillingskristalle konnten hier nicht gesondert bestimmt werden. Auch auf dieser Abscheidung wurden keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gefunden.

Bei Versuch 28 wurde eine Verbesserung der Abscheidung durch Wasserkühlung des Reaktionsrohres erwartet, da sich das VCl_4 dann nicht mehr in gleichem Maße bereits vor dem heißen Scheibchen an der heißen Wand des Reaktionsrohres zu VCl_3 und Cl_2 zersetzen sollte. Rein optisch ergab sich dann auch eine deutliche Verbesserung der Kristallinität des abgeschiedenen I-tetragonalen Borids, ohne daß jedoch Einkristalle entstanden waren. Bor- und Kohlen-

stoffanalysen ergaben mit 85,1 Gew.% Bor und 3,9 Gew.% Kohlenstoff erwartete Werte (ber. für $B_{48}C_2V_2$: 83,8 Gew.% B; 3,9 Gew.% C; 12,3 Gew.% V). Auf jeden Fall muß auf Grund dieser Analysendaten kombiniert mit den Ergebnisses von Versuch 27 die aufgewachsene Phase als I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase bezeichnet werden. Als Besonderheit stellten sich bei diesem Versuch auch noch große Schwankungen der Dichten der Zwillingskristalle heraus (2,62-2,66 g/cm^3).

Versuch 29 wurde dann ebenfalls mit gekühltem Reaktionsrohr bei einem Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 von 28,8:1:1,05 durchgeführt. Bei 1170°C entstand wieder nur I-tetragonales Borid mit vielen Zwillingskristallen auf einer Seite des Scheibchenrandes. Hier wurden ebenfalls große Dichteschwankungen festgestellt. Sie gehen sogar von 2,55 g/cm^3 bis zu 2,68 g/cm^3. Auch auf dieser Abscheidung konnten keine Einkristalle, sondern hauptsächlich 120°-Zwillinge entdeckt werden. Darunter war auch ein Zwillingskristall mit einem Zwillingswinkel von 36°51' um die c-Achse, der zur Röntgenstrukturanalyse herangezogen wurde. Gerichte Weißenbergaufnahmen führten zu den Gitterparametern a=8,857 Å und c=5,07 Å. Die Röntgenstrukturanalyse führte zu einer kristallchemischen Formel $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$. Die rontgenographische Dichte steht im Einklang mit der gemessenen Dichte von 2,55 g/cm^3. Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall mit höherem Vanadiumgehalt wuchs leider nicht auf. Die hohe Dichte (bis 2,68 g/cm^3) einiger Zwillingskristalle zeigt an, daß es auch hier gelungen ist, die ternäre Phase bis zu einer vollen Besetzung der Lücke 2(a) mit Metall (Formel $B_{48}C_2V_2$) zu erzeugen (ber. für $B_{48}C_2V_2$ mit V_{EL} 397,72:d=2,59 g/cm^3).

4.3.3. Zusammenfassung

Die Versuchsreihe Versuch 20-29 zeigt eindeutig, daß durch pyrolytische Reduktion von BCl_3,$CHCl_3$ und VCl_4 mit H_2 eine neue I-tetragonale ternäre Phase entstanden ist. Die Grundlage für die Versuchsreihe bildeten die bei den Versuchen zur Darstellung von $B_{48}C_2Ti_2$ (Kapitel 4.2.3.) gewonnenen Erkenntnisse. So stellte sich auch hier das Arbeiten bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten und kleinem Angebot an Gitterbausteinen als positiv für die Kristal-.

linität der Produkte heraus.

Mit den von K.Polborn (69) angegebenen Darstellungsparametern für das binäre $B_{50}V_2$ bildete sich bei Versuchen mit BCl_3/VCl_4/H_2-Gemischen nur ß-Bor und bei Versuchen mit BCl_3/VCl_4/$CHCl_3$/H_2-Gemischen dann I-tetragonales Borcarbid. Erst eine drastische Veränderung des Molverhältnisses von ca. 300:1 bei Polborn auf 30:1 führte dann zum Erfolg.

Durch eine Absenkung der Substrattemperatur von 1220°C auf 1150-1170°C konnte erreicht werden, daß sich nur I-tetragonales Borid bildete und kein Vanadiumborid als Nebenprodukt entstand. Als optimale Darstellungsbedingungen erwiesen sich dann: 1170°C Substrattemperatur; Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4=29:1:1,05 bei einer Tension des VCl_4 von 1 Torr und einer Strömungsgeschwindigkeit des H_2 von 4,5 l/h.

Die Tabelle 8 gibt wichtige Parameter und Ergebnisse der Versuche 23 bis 29 an.

Auch diese I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase ist in einer großen Phasenbreite stabil. Dichtebestimmungen und Analysen an der Mikrosonde belegen diese Behauptung. Die Phasenbreite innerhalb einer Abscheidung, also bei einem fest eingestellten Molverhältnis, betrug in den Dichten 2,54-2,66 g/cm^3. Auffällig war, daß bei ein und demselben Versuch benachbart Zwillingskristalle mit ganz verschiedenen Dichten aufwuchsen (2,55-2,69 g/cm^3). Auch im mikro- bis grobkristallinen Material schwankte der Vanadiumgehalt beträchtlich (Mikrosonde: 6,8 bis 12,1 Gew.% Vanadium).

Daraus lassen sich die relativ breiten Debye-Scherrer-Linien bei mikro- bis grobkristallinem Material ableiten, da auch hier eine Gitteraufweitung mit zunehmendem Metalleinbau festgestellt werden konnte. Weil hier die ternäre Phase mit verschiedenem Vanadiumgehalt und damit etwas verschiedenen Gitterparametern (besonders die a-Achse wird durch den Einbau von Vanadium von ca. 8,78 Å bis ca. 8,87 Å aufgeweitet) nebeneinander vorliegt, können nur breite Linien entstehen, die eine einigermaßen genaue Achslängenbestimmung mit Pulveraufnahmen unmöglich machen.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse über die Phasenbreite und Gitteraufweitung der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase sind Angaben der genauen kristallchemischen Zusammensetzung der Phase bei den einzelnen Versuchen nicht sinnvoll. Es zeigt

Tabelle 8 Präparative Daten der in den Versuchen 23-29 dargestellten I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase

Vers.-nr.	Substrattemp.	Molverhältnis $BCl_3:CHCl_3:VCl_4$	Kristallinität Aussehen	geb.Phasen	Dichte g/cm³	Sonstiges
23	1150°C	60:1,9:1	fein-, grobkr.	$B_{50}C_2$	2,41	-
24	1200°C	47:1,6:1	fein-, grobkr.	$B_{50}C_2$	2,43	-
25	1170°C	31:1:1	mikrokr., wenige Zwillingskr. am Rand	I-tetr.Borid	2,61 (Rand)	brauner Nd. von VCl_3 am Pyrolyserohr
26	1120°C	28:1:1,1	mikrokr., Zwill.-kr. am Rand	5% VB_2 I-tetr.Borid	2,50-2,53 2,65	"
27	1150°C	31:1,1:1	mikro-, grobkr. Zwillingskr.	I-tetr.Borid	2,49-2,54	V:9,06 Gew.% (kol.) 6,8-12,6 " (Sonde)
28	1170°C	33:1:1,05	grobkr., Zwillingskr.	I-tetr.Borid	2,54 2,62-2,66	Pyrolyserohr gekühlt B:85,1 Gew.% C:3,9 "
29	1170°C	29:1:1,05	grobkr., Zwillingskr.	I-tetr.Borid	2,55-2,58 2,62-2,63 2,69	Zwill.-kr. (36°51') $B_{48}C_2V_{1,29}$ mit a=8,857 Å c=5,07 Å

sich hier besonders deutlich die Fragwürdigkeit chemischer Analysen der abgeschiedenen Produkte, da nur der mittlere Gehalt der Phase an den zu bestimmenden Atomen analysiert werden kann. Auf Grund der Dichtebestimmungen, der röntgenographischen Untersuchungen und der Analysenwerte, wobei keine Analysen an Zwillingskristallen allein durchgeführt werden konnten, muß festgestellt werden, daß es auch hier gelungen ist die I-tetragonale ternäre Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung der Formel $B_{48}C_2V_2$ zu synthetisieren.

4.4. Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen

4.4.1. Pyrolysen von $BCl_3/N_2/H_2$-Gemischen

Die Reihe der Versuche 30-33 hatte zum Ziel, I-tetragonale Bornitride nach dem Verfahren von H.Schmidt (92,159) in der vorliegenden Pyrolyseapparatur darzustellen und zu erproben, ob sich das I-tetragonale Bornitrid auch unter den Darstellungsbedingungen für die I-tetragonalen Metallboride bildet. H.Schmidt konnte das I-tetragonale Bornitrid in einem Temperaturbereich von 1100° bis 1600°C durch Beimischung von molekularem Stickstoff zum Pyrolysegas erhalten. Im Temperaturbereich von 1200° bis 1400°C bildete sich bei geeigneten Molverhältnissen $BCl_3:N_2$ ausschließlich die I-tetragonale Phase. H.Schmidt beobachtete außerdem einen zunehmenden Stickstoffeinbau in das I-tetragonale Gitter bei steigender Temperatur ($1200°C: B_{48}B_2N_{1,3} \longrightarrow 1400°C: B_{48}B_2N_{1,8}$). Der Mechanismus des Stickstoffeinbaus in das Gitter des I-tetragonalen Bors wurde in der Dissertation von H.Schmidt ebenfalls diskutiert, so daß hierauf nicht näher eingegangen werden muß. Der Einbau des Stickstoffs aus molekularem N_2 dürfte demnach durch Bildung von -N-H-Spezies über die Anhebung von Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen in angeregte Zustände unter der Einwirkung des Hochfrequenzfeldes und Abreaktion mit Borhalogenid erfolgen.

Versuch 30 wurde mit einem Molverhältnis $BCl_3:N_2$ von 1:13 bei einer Substrattemperatur von 1450°C und Strömungsgeschwindigkeiten von 4 l/h von H_2 und N_2 durchgeführt. Das Versuchsergebnis war jedoch unbefriedigend, da sich in mäßiger Kristallinität neben der I-tetragonalen Phase auch ß-Bor und hexagonales Bornitrid bildete.

Eine Erhöhung der BCl_3-Tension in Versuch 31 führte wieder zum gleichen unbefriedigenden Ergebnis. Versuch 32 brachte dann bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten eine Verbesserung der Abscheidung, da sich kein ß-Bor mehr bildete. Der Stickstoffanteil lag jedoch wegen der Bildung von hexagonalem BN noch zu hoch (Molverhältnis $BCl_3:N_2=1:20$).

Für Versuch 33 wurden die Versuchsparameter an die Darstellungsbedingungen für I-tetragonale Metallboride angepaßt. Bei 1250°C Substrattemperatur, Stromungsgeschwindigkeiten von 1,5 l/h, niedriger BCl_3-Tension (28 Torr) und dem Molverhaltnis $BCl_3:N_2$ von 1:27,3 entstand ausschließlich die I-tetragonale Phase in mikro- bis grobkristalliner Form.

Weitere Versuche zur Optimierung der Darstellungsbedingungen für das I-tetragonale Bornitrid erübrigten sich, da sich durch die geplante Beimischung des Metallhalogenids die Versuchsbedingungen sowieso ändern mußten. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich auch bei den für die I-tetragonalen Metallboride optimalen Darstellungsbedingungen ausschließlich das I-tetragonale Bornitrid bildet. Auf Grund dieses Ergebnisses erübrigten sich auch Versuche mit anderen Stickstoffquellen, wie Trichlorborazol, das nach P.Rauh (90) ebenfalls das I-tetragonale Bornitrid bildet, und Borazol.

4.4.2.Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen

Ziel der Versuche 34-49 war es ein I-tetragonales ternares Borid $(B_{12})_4N_2V_2$ darzustellen. Das Hauptaugenmerk der Versuche lag darin, Einkristalle der ternären Phase mit möglichst stöchiometrischer Besetzung zu erzeugen, um an diesen Kristallen sowohl eine Röntgenstrukturanalyse als auch Messungen der Sprungtemperatur durchführen zu können. Wegen der unter 4.4.1. beschriebenen Eigenschaft des I-tetragonalen Gitters bei steigender Temperatur zunehmend Stickstoff aufzunehmen, mußten hier Versuchsreihen bei verschiedenen Substrattemperaturen durchgeführt werden. Als Substrattemperaturen wurden 1150°C,1200°C,1300°C und 1400°C gewählt. Das Reaktionsrohr wurde bei jedem Versuch gekühlt, um eine Zersetzung des VCl_4 in VCl_3 und Cl_2 bereits vor dem heißen Substrat zu verhindern (siehe Kap.4.3.2.).

a) Versuche bei 1200°C Substrattemperatur

Ausgangspunkt der Versuchsreihe bildeten die bei der Darstellung des $B_{48}C_2V_2$ (Versuche 28/29) und des I-tetragonalen Bornitrids (Versuche 30-33) gewonnenen Erkenntnisse. Versuch 34 sollte demnach gleich zum Erfolg führen. Bei den Molverhältnissen $N_2:BCl_3$= 27,4:1 und $BCl_3:VCl_4$=32:1, niedrigen Tensionen und kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (1,5 l/h durch jeden Verdampfer), also bei Versuchsbedingungen, die in den vorangegangenen Versuchen häufig zu gut kristallisierten Produkten führten, bildete sich zwar das I-tetragonale Borgitter, es enthielt jedoch nur wenig Vanadium. Debye-Scherrer-Aufnahmen (siehe Kap.4.2.3.) und die niedrigen Dichten von 2,46-2,51 g/cm^3 belegen diesen Befund. Für die nächsten Versuche bei 1200°C Nr.37 und 38 wurde jeweils frisch destilliertes VCl_4 verwendet, da sich dieses, wie in Abschnitt 4.3.2. beschrieben, bei Aufbewahrung unter Wasserstoff zum Teil in festes VCl_3 und Cl_2 zersetzt.

Bei Versuch 37 wurde der Stickstoffanteil gesenkt (Molverhältnis $BCl_3:N_2$=1:12), die Bor- und Vanadiumtensionen blieben in etwa erhalten. Hier bildete sich ebenfalls das I-tetragonale Gitter nur mit geringem Metallgehalt, außerdem entstand etwas VB_2. Eine deutliche Steigerung des N_2-Anteils (Molverhältnis $BCl_3:N_2$=1:51) führte bei Versuch 38 nur zu einer vermehrten Bildung von VB_2 (ca.10%) in mikro- bis grobkristalliner Form. Kristalle der I-tetragonalen ternären Phase waren auch hier nicht entstanden.

Die Versuche 48 und 49 bei 1200°C Substrattemperatur wurden am Schluß der gesamten Versuchsreihe mit BN-überzogenen Graphithalbkugeln als Substraten und nochmals vermindertem Angebot an Gitterbausteinen durchgeführt, um für eine Röntgenstrukturanalyse der ternären Phase geeignete Kristalle zu erzeugen. Beide Versuche mit steigendem VCl_4-Angebot führten jedoch nicht zum Erfolg. Die einzige Verbesserung gegenüber den vorhergehenden Versuchen war hier die Vermeidung der Vanadiumdiboridbildung. Daher konnten hier einigermaßen gesicherte Analysen durchgeführt werden. Die Analysenergebnisse zeigen jedoch, daß keine stöchiometrische ternäre Phase gebildet worden war, sondern daß Stickstoff und Vanadium nur zum Teil die im I-tetragonalen Borgitter für beide zur Verfügung stehenden Plätze 2(a) und 2(b) besetzen. Der Einbau des Vanadiums

ist eindeutig vom Vanadiumgehalt des zu pyrolysierenden Gasgemisches abhangig. Das Molverhaltnis $BCl_3:VCl_4$=35:1 bei Versuch 48 führt zu 4 Gew.% Vanadium und das Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$=21,5:1 bei Versuch 49 zu 9,4 Gew.% Vanadium.

b) Versuche bei 1300°C Substrattemperatur

Die Versuche bei 1300°C hatten zum Ziel die I-tetragonale Phase mit einem hohen Stickstoffgehalt zu erzeugen. Bei Versuch 39 wurden die Bedingungen von Versuch 38 (1200°C Substrattemperatur) mit einem etwas geringerem Stickstoffanteil ubernommen. Als Produkt entstand an der Oberseite des Scheibchens eine I-tetragonale Phase mit wenig Metallgehalt und auf der Unterseite des Scheibchens I-tetragonales Bornitrid. Außerdem wuchs an der Oberseite noch etwas mikro- bis grobkristallines VB_2 auf. Bei Versuch 42 mit höherem Vanadiumanteil und geringerem Stickstoffgehalt im Gasgemisch (Molverhaltnis $N_2:BCl_3:VCl_4$=359:[illegible],5:1) ergab sich dann eindeutig eine Entmischung in die zwei Phasen I-tetragonales Bornitrid und Vanadiumborid. Die Mischdichte von 2,63 g/cm³ beider Phasen bewies außerdem, daß hier mehr VB_2 abgeschieden wurde als in Versuch 38.

c) Versuche bei 1400°C Substrattemperatur

Bei 1400°C Substrattemperatur konnte H.Schmidt (92,56,159) die besten Kristalle des I-tetragonalen Bornitrids mit einer kristallchemischen Zusammensetzung von $B_{48}B_2N_{1,81}$, also einer fast vollstandigen Besetzung der Punktlage 2(b) der Raumgruppe $P4_2/nnm$ mit Stickstoff, erzielen. Die folgenden Versuche sollten nun zeigen, ob sich bei dieser Substrattemperatur noch eine ternäre Phase bildet. Die Versuche 35,36,40 und 41 wurden mit einem steigenden Gehalt an VCl_4 im Gasgemisch durchgefuhrt. Versuch 35 fallt aus der Versuchsreihe heraus, da kein frisch destilliertes VCl_4 verwendet wurde. Es bildete sich daher nur das I-tetragonale Bornitrid in grob- bis einkristalliner Form. Die Dichtewerte korrelieren mit den bei H.Schmidt (92) angegebenen Werten (2,46-2,47 g/cm³). Die Abbildung 20 zeigt grobkristallines I-tetragonales Bornitrid von diesem Versuch.

Versuch 36 mit einem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ von 54:1 lieferte

neben dem I-tetragonalen Bornitrid eine geringe Menge an VB_2 (Mischdichte: 2,50 g/cm^3). Bei Versuch 40 mit dem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$=32:1 schieden sich ebenfalls die genannten zwei Phasen ab, ohne daß sich ein I-tetragonales ternäres Borid gebildet hätte. Die Mischdichte von 2,55 g/cm^3 zeigt hier naturgemäß einen höheren Vanadiumboridanteil an. Mit dem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$= 14:1 bildete sich dann bei Versuch 41 noch mehr VB_2 (Mischdichte 2,63 g/cm^3), ohne daß ein Einbau des Vanadiums in das I-tetragonale Gitter erkennbar gewesen wäre. Die Versuchsreihe zeigt deutlich, daß es bei Substrattemperaturen über 1300°C nicht mehr möglich ist auf pyrolytischem Wege ein I-tetragonales Bornitrid dotiert mit Vanadium darzustellen.

d) Versuche bei 1150°C Substrattemperatur

Nachdem die Versuchsreihen bei höheren Substrattemperaturen das Ziel ein I-tetragonales terhäres Borid mit Stickstoff und Vanadium als Fremdatomen in einkristalliner Form zu erzeugen nicht erreicht wurde, mußte bei einer etwas niedrigeren Abscheidungstemperatur versucht werden, die gewünschte Phase darzustellen, wobei ein geringerer Einbau von Stickstoff in Kauf genommen werden mußte.

Die Versuche 43 bis 46 wurdem mit konstantem Molverhältnis $BCl_3:VCl_4$ von 50:1 bei steigendem Stickstoffanteil durchgeführt. Das beste Ergebnis konnte bereits bei Versuch 43 mit dem Molverhältnis $N_2:BCl_3$ von 12:1 erzielt werden. Hier entstanden am Rand der Abscheidung wenigstens Mehrlingskristalle eines I-tetragonalen ternären Borids mit einem analytisch wegen der geringen Substanzmenge nicht bestimmbaren Vanadiumgehalt. Aus Debye-Scherrer- und Drehkristallaufnahmen konnten hier die Achslängen des tetragonalen Gitters zu a=8,83 Å und c=5,10 Å bestimmt werden. Diese Werte zeigen, daß die a-Achse gegenüber dem I-tetragonalen Bornitrid eindeutig verlängert ist ($B_{48}B_2N_{1,81}$:a=8,65 Å) und die c-Achse zwischen den Werten des I-tetragonalen Bornitrids ($B_{48}B_2N_{1,81}$:c= 5,129 Å) und des $B_{48}C_2V_{1,29}$ (c=5,07 Å) liegt, wobei noch zu bedenken ist, daß der Stickstoffgehalt dieser ternären Phase sicher niedriger als beim angegebenen $B_{48}B_2N_{1,81}$ liegt. Auf Grund dieser Gitterparameter konnte man bereits auf das Vorliegen einer neuen

ternären Phase schließen. Die gemessene Dichte von 2,61 g/cm^3 deutet ebenfalls auf den Einbau von Vanadium in das I-tetragonale Gitter hin ($B_{48}B_2N_{1,81}$:d=2,47 g/cm^3). Eine genaue kristallchemische Formel der entstandenen Phase anzugeben ist leider wegen der Unmöglichkeit diese Mehrlingskristalle gesondert zu analysieren nicht möglich. Es können nur ungenaue Rückschlüsse aus Analysen von größeren Teilen der Abscheidungen bei 1150°C gezogen werden. Mit dem Gehalt von 3,5 Gew.% Stickstoff (Versuch 44), der gemessenen Dichte und den angegebenen Achslängen kann man höchstens die ungefähre kristallchemische Zusammensetzung mit $(B_{12})_4B_{0,5}N_{1,5}V_{1,5}$ vermuten.

Neben dieser metallreichen I-tetragonalen Boridphase entstand bei diesem Versuch wie bei den anderen vorher untersuchten ternären Systemen eine metallärmere I-tetragonale Phase in mikro- bis grobkristalliner Form neben wenig VB_2, das ähnlich kristallisiert war. Eine Vanadiumanalyse der Abscheidung an der Elektronenstrahl-Mikrosonde war leider nicht möglich, da das abgeschiedene Material für einzelne Punktmessungen zu uneinheitlich war. Es lagen also Kristallite einer vanadiumhaltigen I-tetragonalen Phase mit schwankendem Vanadiumgehalt neben I-tetragonalem Bornitrid und Vanadiumdiborid eng miteinander verwachsen vor. Dies zeigt nochmals deutlich, wie wenig aufschlußreich chemische Analysen dieser Abscheidungen sind.

Durch steigendes Angebot an Stickstoff sollte bei den folgenden Versuchen mehr Stickstoff ins I-tetragonale Gitter eingebaut werden und die Keimbildung von VB_2 weiter zurückgedrängt werden. Das Molverhältnis N_2:BCl_3 wurde von 24:1 (Versuch 44) über 52:1 (Versuch 45) auf 70:1 bei Versuch 46 gesteigert. Die Erhöhung des Stickstoffangebots hatte jedoch zur Folge, daß die Kristallinität des abgeschiedenen I-tetragonalen Borids von Versuch zu Versuch schlechter wurde, ohne daß die Bildung von mikrokristallinem VB_2 verhindert werden konnte. Durch den hohen Stickstoffanteil, der natürlich hier hauptsächlich als Inertgas wirkt, im Gasgemisch war eine geordnete Zuführung neuer Gitterbausteine (Molverhältnis N_2:VCl_4=3611:1 bei Versuch 46) nicht gesichert, so daß Störungen in Kristallwachstum hervorgerufen wurden, die zu polykristallinen Produkten führten. Die Erhöhung des Molverhältnisses N_2:BCl_3 führte nicht zu vermehrtem Einbau von Stickstoff ins I-tetragonale

Gitter. Bei Versuch 47 sollten sich dann durch Verkürzung der Abscheidungsdauer sauber gewachsene Kristalle abscheiden, da sich bei vorhergehenden Versuchen herausstellte, daß an zunächst einwandfreien Kristallen bei längerer Versuchsdauer erneute Keimbildung auftrat, was die Entstehung von Mehrlingskristallen förderte. Versuch 47 brachte jedoch nicht das gewünschte Ergebnis.

Die Abbildungen 21 und 22 zeigen Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen aus Versuch 44 in steigender Vergrößerung. Deutlich ist die Mehrlingskristallbildung durch nochmalige Keimbildung zu erkennen. Die quadratisch pyramidalen Flächen sind typisch für stickstoffhaltige I-tetragonale Boride.

4.4.3. Zusammenfassung

Die gemeinsame Pyrolyse von $BCl_3/VCl_4/N_2$ und H_2 führte nur bei 1150°C und 1200°C als Substrattmeperaturen zur Abscheidung eines I-tetragonalen ternären Borids. Bei 1300°C Substrattemperatur kann höchstens von einem sehr geringen Einbau des Vanadiums in das I-tetragonale Gitter gesprochen werden, wahrend bei 1400°C Substrattemperatur ganz eindeutig zwei Phasen, nämlich I-tetragonales Bornitrid und VB_2, nebeneinander gebildet werden. Es war also nicht möglich die ternäre Phase im für den Grad des Stickstoffeinbaus optimalen Temperaturbereich von ca. 1400°C zu erzeugen. Tiefere Abscheidungstemperaturen als 1150°C schieden von vorneherein aus, da unterhalb dieser Temperatur kaum mehr Stickstoff eingebaut wird (92).

Der Bildungsbereich der I-tetragonalen Phase $B_{48}B_xN_yV_z$ (x,y,z=0-2) muß somit auf den Temperaturbereich zwischen 1150°C und 1250°C eingegrenzt werden. Erhöhte Anteile an Stickstoff im Gasgemisch (Versuche 43-46) führten bei konstanter Substrattemperatur nicht zu vermehrtem Stickstoffeinbau. Sogar mit verringerten Stickstoffanteilen im Pyrolysegas wurde bei steigenden Substrattemperaturen successive mehr Stickstoff eingebaut. Eine Erhöhung des VCl_4-Anteils im Pyrolysegas erbrachte immer eine vermehrte Abscheidung von vanadiumhaltigen Boriden; entweder wurde vermehrt Vanadium ins I-tetragonale Gitter eingebaut oder es bildete sich in größerem Ausmaß VB_2.

Das I-tetragonale ternäre Borid entstand bei eingesetzten Mol-

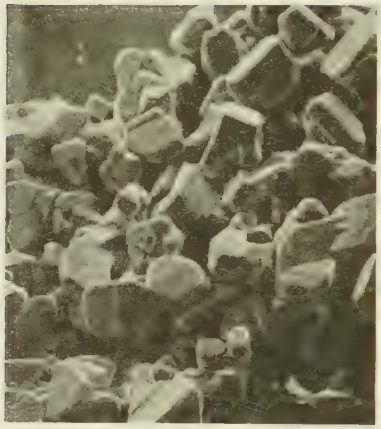


Abb.20 grobkristallines I-tetragonales Bornitrid $B_{50}N_x$ (Versuch 35)
Vergrößerung: 120 x Bildkante: 0,83mm

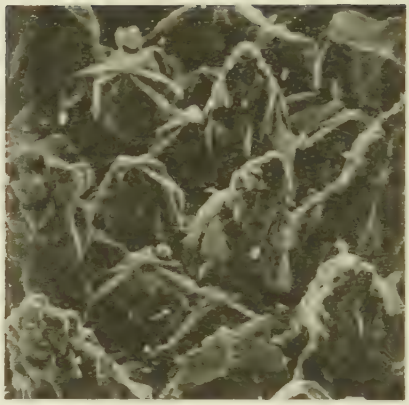


Abb.21 Oberfläche der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Vanadium-Phase mit zerklüfteten Kristallen und quadratisch pyramidalen Kristallflächen (Versuch 44)
Vergrößerung: 220 x Bildkante: 0,45mm

Abb.22 zerklüfteter Kristall des Versuchs 44 mit grobkristallinem VB_2
Vergrößerung: 260 x Bildkante: 0,38mm

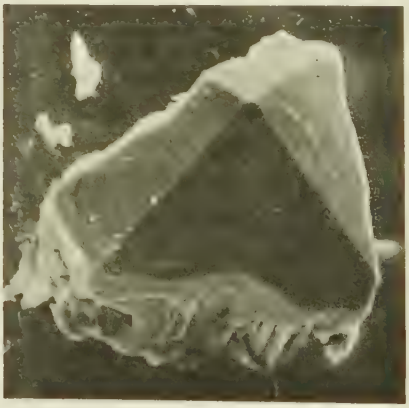


Abb.23 Einkristall der Phase $B_{48}B_{0,5}N_{1,5}Ti_{1,24}$ mit den Pyramidenflächen (111;1-11;-111; und -1-11 Flächen) (Versuch 57)
Vergrößerung: 240 x Bildkante: 0,42mm

verhältnissen $N_2:BCl_3:VCl_4$ von 880:32:1 bis 3611:50:1 bei 1150°C und 1200°C Substrattemperatur. Versuch 43 bei 1150°C Abscheidungstemperatur und dem Molverhältnis $N_2:BCl_3:VCl_4$ von 600:50:1 lieferte das beste Ergebnis. Eine Steigerung der VCl_4-Tension erschien nicht sinnvoll, da bei diesem Versuch wie bei allen anderen Abscheidungen neben der I-tetragonalen Phase immer VB_2 in wechselnden Anteilen aufwuchs. Allein Abscheidungen mit stark reduzierten Strömungsgeschwindigkeiten (Versuche 48/49) enthielten kein VB_2 mehr; die entstandene ternäre Phase wuchs jedoch nur in mikro- bis grobkristalliner Form auf und enthielt außerdem nur relativ wenig Vanadium ($d=2,54\ g/cm^3$). Selbst die beste Abscheidung (Versuch 43) war so uneinheitlich aufgewachsen, daß keine Vanadiumbestimmung mit der Mikrosonde möglich war.

Das Ziel, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde nicht erreicht. Mehrlingskristalle der ternären Phase bildeten sich hauptsächlich bei den Versuchen 43 und 44. Debye-Scherrer-Aufnahmen eines dieser Kristalle konnten trotz der gepunkteten Linien recht gut und genau ausgemessen und problemlos tetragonal mit den Gitterparametern a=8,83 Å und c=5,10 Å indiziert werden. Mikrokristallines Material lieferte jedoch nur relativ breite Röntgenlinien, da auch diese Phase ebenso wie die anderen ternären Phasen einer Gitteraufweitung mit zunehmendem Fremdatomeinbau unterworfen war. Diese breiten Röntgenreflexe eignen sich natürlich nicht für eine genaue Bestimmung der Gitterparameter.

Auf Grund von Analysen, die natürlich bei so uneinheitlichen Abscheidungen nur wenig beweiskräftig sind, der gemessenen Dichte von 2,61 Å und den genannten Gitterparametern kann die kristallchemische Zusammensetzung des Mehrlingskristalls mit der Formel $(B_{12})_4B_{0-1}N_{\sim 1,5}V_{\sim 1,5}$ angegeben werden. Die Kristallinität der ternären Phase war auch bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten, leicht erhöhter Abscheidungstemperatur und abgekürzter Versuchszeit (Versuch 47) nicht zu verbessern.

Die folgende <u>Tabelle 9</u> gibt die wichtigsten Daten entscheidender Versuche an.

Tabelle 9 Präparative und analytische Daten der in Versuchen mit $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$ als Pyrolysegas dargestellten Phasen

Vers. nr.	Substrat-temp.	Molverh. $N_2:BCl_3$	Molverh. $BCl_3:VCl_4$	Gebildete Phasen	Kristallinität	Dichte	Analysenwerte Gew.%
43	1150°C	12:1	50:1	1a) I-tetr.ter.Borid b) " 2) VB_2 (ca.1-2%)	mikrokr. Mehrlingskr. mikrokr.	2,61	V:Mikrosonde -
44	1150°C	25:1	50:1	1a) I-tetr.ter.Borid b) " 2) VB_2 (ca.1-2%)	mikrokr. Mehrlingskr.	1b+wenig 1a: 2,61	1a+ab+2: N:3,5
46	1150°C	72:1	50:1	1) I-tetr.ter.Borid 2) VB_2 (ca.2-5%)	mikrokr.	2,56	N:3,5 B:84
34	1200°C	27:1	32:1	1) I-tetr.ter.Borid 2) I-tetr.Bornitrid	mikro-,grobkr. grob-,einkr.	2,51 2,46	
48	1200°C	39:1	35:1	I-tetr.ter.Borid	fein-,grobkr.	2,48	V:4
49	1200°C	39:1	22:1	I-tetr.ter.Borid	fein-,grobkr.	2,54	V:9,6 N:3,6
48/49 Stromungsgeschwindigkeit verringert							
42	1300°C	14:1	25:1	1) I-tetr.Bornitrid 2) VB_2 (ca.10%)	mikro-,einkr. mikro-,grobkr.	1+2: 2,63	N:3,8
40	1400°C	15:1	32:1	1) I-tetr.Bornitrid 2) VB_2 (ca.5%)	mikro-,einkr. mikro-,grobkr.	1+2: 2,55	N:4,1

4.5. Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/N_2/H_2$-Gemischen

Bei dieser Versuchsreihe konnte natürlich auf Versuche mit binären Systemen verzichtet werden, da die Systeme $BCl_3/TiCl_4/H_2$ und $BCl_3/N_2/H_2$ bereits früher getestet wurden. Den Ausgangspunkt für die Wahl der Versuchsparameter bildeten die in den Kapiteln 4.2.3. und 4.4.2. beschriebenen Erkenntnisse. Demnach konnte auf höhere Substrattemperaturen als 1275°C verzichtet werden. Außerdem brauchte der Einfluß eines steigenden $N_2:BCl_3$-Molverhältnisses nicht mehr untersucht werden. Das Reaktionsrohr wurde bei dieser Versuchsreihe im Gegensatz zu den Versuchen mit VCl_4 nicht mehr gekühlt, da sich bei den Versuchen zur Darstellung des $B_{48}C_2Ti_2$ mit $TiCl_4$ schon kein Niederschlag im Reaktionsrohr bildete.

Versuch 50 bei 1220°C Substrattemperatur hatte in etwa die Parameter des Versuchs 44 ($BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$) zur Grundlage. Als einzige Phase entstand ein I-tetragonales Borid mit kleiner Dichte (2,51 g/cm^3) in mikro- bis grobkristalliner Form. Diese Dichte und der nur mittelstarke Reflex bei ϑ ungefähr 7° ließ auf einen nur mittelmäßigen Einbau von Titan schließen. Daher wurde bei Versuch 51 die N_2-Strömungsgeschwindigkeit gesenkt und die $TiCl_4$-Tension auf 0,9 Torr erhöht. Bei einem Molverhältnis $N_2:BCl_3:TiCl_4$ von 823:30:1 bildete sich wieder neben dem I-tetragonalen Borid etwas TiB_2 in mikrokristalliner Form. Eine geringe Absenkung der Substrattemperatur auf 1180°C und ein vermindertes Angebot an Gitterbausteinen sollte die Bildung von TiB_2 bei Versuch 52 verhindern. Die Abscheidung bestand aus I-tetragonalem Borid, in dem ein mittlerer Titangehalt vorlag (Dichte 2,55 g/cm^3). Die Kristallinität ließ jedoch zu wünschen übrig. Versuch 53 sollte den Einfluß einer erhöhten Abscheidungstemperatur (1250°C) und eines verminderten Stickstoffanteils im Gasgemisch aufzeigen. Die mikrokristalline Abscheidung bestehend aus einem I-tetragonalem Borid und TiB_2 (ca.5%) führte wieder deutlich vor Augen, daß oberhalb von 1200-1250°C die Bildung eines I-tetragonalen ternären Borids $(B_{12})_4Ti_x^{2(a)}N_y^{2(b)}B_z^{4(c)}$ mit $x \sim 2$ nicht mehr bevorzugt ist und das Metall eher ein Diborid induziert.

Eine Wiederholung des Versuchs 53 bei 1150°C Substrattemperatur, der Versuch 54, sollte demnach zu einer Abscheidung führen, die zwar einen geringeren Stickstoffgehalt aber eine vermehrte

Besetzung der Lücke 2(a) im I-tetragonalen Gitter mit Titan aufweisen sollte, ohne daß sich als Nebenprodukt Titandiborid bilden sollte. Das Ergebnis bestätigte die Vermutung. Es entstand ein I-tetragonales Borid mit 12,4-13,6 Gew.% Ti (Mikrosonde). Der Titangehalt nahm zum Scheibchenrand hin zu. Die Elektronenstrahlmikroanalyse zeigte auch, daß einheitlicheres Material aufgewachsen war, als bei den anderen bisher beschriebenen ternären I-tetragonalen Boriden. Dichtemessungen von Bruchstucken ohne (2,56 g/cm^3) und mit Zwillingskristallen (2,58 g/cm^3) weisen auf eine noch größere Titanbesetzung in den Zwillingskristallen hin. Ein Zwillingskristall dieser Abscheidung (Zwillingswinkel $36^{\circ}52'$ um die c-Achse) wies das größte bisher gemessene Kristallvolumen von 406,516 Å mit den tetragonalen Achsen 8,935 Å und c=5,092 $Å^3$ auf. (Diffraktometerverfeinerung). Wegen der geringen Größe des Kristalls konnte seine experimentelle Dichte leider nicht genau bestimmt werden. Sie betrug in etwa 2,60-2,61 g/cm^3. Dies weist auf eine ziemlich vollständige Besetzung der Lucke 2(a) mit Titan hin. Folgende Berechnungen der rontgenographischen Dichte mit dem angegebenen Elementarvolumen sollen dies aufzeigen:

$(B_{12})_4N_2Ti_2$: d = 2,625 g/cm^3

$(B_{12})_4N_{1,5}Ti_2$: d = 2,596 G/cm^3

$(B_{12})_4B_{0,5}N_{1,5}Ti_2$: d = 2,619 g/cm^3

Die Annahme eines Stickstoffgehalts von 1,5 und eines Borgehalts an Einzelboratomen von 0,5 wurde der Strukturrechnung des Kristalls aus Versuch 57 übernommen.

Versuch 55 mit den genau gleichen Versuchsparametern wie Versuch 54 bei 1275°C durchgefuhrt verdeutlicht nochmals das bereits gesagte. Es bildete sich wieder TiB_2 neben dem I-tetragonalen Borid. Die Kristallinitat beider Phasen war jedoch besser als in Versuch 53, was zeigt, daß die Zusammensetzung des Pyrolysegases fur die Bildung von gut kristallisiertem Material ziemlich optimal war.

Der Versuch 56 lieferte durch die verdoppelte Versuchsdauer von Versuch 54 etwas längere Mehrlingskristalle, die jedoch nicht in dem Maße wie die Kristalle des $B_{48}C_2Ti_2$ (Kapitel 4.2.3.) vergrößert waren, da anscheinend bei diesem System mit einem großen Anteil nicht pyrolysierbaren Stickstoffs im Gasgemisch nicht immer eine ausreichende Anzahl an Gitterbausteinen für das Weiterwachsen der Kristalle zur Verfugung steht und außerdem erneute Keimbildung

an den Kristallen zu grobkristallinen Agglomeraten führt.

Es zeigte sich ein großer Dichteunterschied zwischen dem an der Ober- und Unterseite des Scheibchens aufgewachsenen I-tetragonalen Borid. Die kleine Dichte von 2,45 g/cm^3 (Abscheidung auf der Unterseite) rührt vom I-tetragonalen Bornitrid her, während sich auf der Oberseite ein I-tetragonales ternäres Borid der Dichte 2,55 g/cm^3 mit 3,6 Gew.% Stickstoff- und 10,2 Gew.% Titangehalt abschied (ber. für 2,55 g/cm^3 $B_{48}B_{0,5}N_{1,5}Ti_{1,23}$:9,8 Gew.% Ti; 3,5 Gew.% N).

Zum ersten Mal wuchsen bei Versuch 57, einer Wiederholung von Versuch 56 mit nur geringen Veränderungen, auch in der Scheibchenmitte Kristalle auf. Es stellte sich heraus, daß diese Kristalle sogar Einkristalle waren. Abbildung 23 zeigt einen dieser Kristalle mit den quadratisch pyramidalen Deckflächen. Ein Kristall wurde zur Röntgenstrukturanalyse benutzt. Am Diffraktometer ergaben sich die Gitterparameter zu a=8,805 Å und c=5,077 Å. Diese gegenüber dem Zwillingskristall deutlich kürzeren Achslängen weisen auf einen kleineren Metallgehalt hin. Die experimentelle Dichte von 2,54 g/cm^3 stimmt recht gut mit den röntgenographischen Dichten von 2,53 g/cm^3 für $B_{48}N_{1,5}Ti_{1,24}$ und 2,55 g/cm^3 für $B_{48}B_{0,5}N_{1,5}Ti_{1,24}$ überein. Auch hier schieden sich Mehrlingskristalle mit höherer Dichte (2,58 g/cm^3) am Rand des Scheibchens ab.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei dieser Versuchsreihe das Ziel eine I-tetragonale ternäre Phase $(B_{12})_4Ti^{2(a)}_x N^{2(b)}_y B^{4(c)}_z$ darzustellen erreicht wurde, wobei es gelang die Punktlage 2(a) des I-tetragonalen Gitters fast vollständig mit Titan zu besetzen. Eine Messung mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bewies außerdem die relativ gute Einheitlichkeit der abgeschiedenen Phase über einen größeren Bereich der Substratoberfläche. Hier wurde in mikro- bis grobkristallinem Material sogar im Vergleich zu den anderen dargestellten I-tetragonalen ternären Boriden am meisten Metall ins I-tetragonale Gitter eingebaut. Im übrigen bestätigten sich auch hier die bei den anderen Versuchsreihen gemachten Erfahrungen.

5.Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Bei pyrolytischen Reduktionen von BCl_3 gemeinsam mit Vanadiumtetrachlorid oder Titantetrachlorid und Chloroform oder Stickstoff wurden Einkristalle von verschiedenen Boriden erhalten. Auf Grund von Debye-Scherrer-Aufnahmen konnten diese entweder als Abkömmlinge des I-tetragonalen Bors oder als Metalldiboride des Titans- bzw. des Vanadiums identifiziert werden. Die restlichen dargestellten Phasen, wie ß-rh.Bor und hexagonales Bornitrid wurden nur feinkristallin erhalten, was eine Folge der gewählten Abscheidungstemperaturen war.

Da die Strukturaufklärung ternärer I-tetragonaler Boride eines der Ziele dieser Arbeit war, wurden nur die Einkristalle der I-tetragonalen Boride intensiv untersucht. Im einzelnen konnten folgende I-tetragonalen Boride als Einkristalle bzw. verzwillingte Einkristalle dargestellt werden

$B_{50}Ti_x$ (Versuch 5)
$B_{48}C_2Ti_x$ (u.a.Versuch 10)
$B_{50}V_x$ (Versuch 22)
$B_{48}C_2V_x$ (u.a.Versuch 29)
$B_{50}N_x$ (u.a.Versuch 34)
$B_{48}N_xV_y$ (u.a.Versuch 43)
$B_{48}N_xTi_y$ (u.a.Versuch 57)

Zur Rontgenstrukturanalyse wurden dann die Kristalle der ternären Boride herangezogen, wobei von den Phasen $B_{48}C_2Ti_x$ und $B_{48}N_xTi_y$ unverzwillingte Einkristalle erhalten wurden. Von der Phase $B_{48}C_2V_x$ konnten nur Zwillingskristalle isoliert werden. Die mehrfach verzwillingten Kristalle der Phase $B_{48}B_xN_yV_z$ eigneten sich schließlich nicht mehr für eine Strukturaufklärung (fehlen daher in diesem Abschnitt 5.).

Für die Auswahl der Kristalle war außerdem noch eine hohe Dichte des Kristalls und die Intensität des Reflexes (110) bei ϑ ungefähr 7° entscheidend. Bei den Carbiden (132), Nitriden (92) und dem Hoard'schen $B_{48}B_2$ (60) ist dieser Reflex photographisch kaum erkennbar, demgegenüber wird er bei den Metallboriden $B_{50}Ti_x$ und $B_{50}V_x$ (69) mit hoher Dichte (bei x=2) der intensivste (vgl.Kap.4.2.3.). Auf diese Weise konnten die Kristalle der Phase $B_{50}N_x$ eindeutig als solche erkannt werden. Auf Strukturrechnungen

wurde bei allen binären Phasen verzichtet, da die Strukturen dieser Phasen bereits beschrieben wurden (132,92,133,56,70,69,109, 121).

5.1.Die I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Titan-Phase

5.1.1.Strukturaufklärung

Neben verzwillingten Kristallen, auf die unter 5.2.1. noch näher eingegangen werden wird, wurden auch unverzwillingte Einkristalle der Phase $B_{48}C_2Ti_x$ erhalten. Die stäbchenförmigen Einkristalle konnten relativ leicht mit der kristallographischen c-Achse, längs der die Stäbchen aufgewachsen waren, als Drehachse justiert werden. Die Identitätsperiode der Drehachse betrug 5,07 Å, was mit den Literaturdaten für die I-tetragonalen Boride übereinstimmt. Anschließend wurden Weißenbergaufnahmen der 0. bis 3. Schicht hergestellt, welche zeigten, ob der justierte Kristall ein echter Einkristall, verwendbar für eine Diffraktometermessung, war, oder ob eine Verzwillingung des Kristalls vorlag.

Für die Strukturaufklärung dieser Phase eignete sich dann ein Kristall aus Versuch 10 am besten. Integrierte Weißenbergaufnahmen der 0. bis 3. Schicht zeigten tetragonale Symmetrie, keine Anzeichen einer Zwillingsbildung und konnten auf Basis einer tetragonalen Zelle mit a=8,82 und c=5,07 Å indiziert werden. Die Weissenbergaufnahmen zeigten nur zonale Auslöschungen. Die Auslöschungsbedingungen waren:

hk0-Reflexe nur vorhanden, wenn h+k=2n

0kl-Reflexe nur vorhanden, wenn k+l=2n

Diese Auslöschungsbedingungen stimmten eindeutig mit der für das I-tetragonale Gitter vorgeschlagenen Raumgruppe $P4_2/nnm$ (Nr.134) überein.

Die (hkl)-Intensitäten dieses Einkristalls wurden dann mit einem automatischen 4-Kreis-Einkristall-Diffraktometer mit Cu-Kα-Strahlung bestimmt, wobei zuerst die kristallographischen Achsen verfeinert wurden. Die jetzt genau gemessenen Gitterparameter betrugen für den Einkristall

a=8,876 Å und c=5,062 Å.

Am Diffraktometer wurde eine Halbkugel des Kristalls vermes-

sen, ohne daß die oben genannten Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe $P4_2/nnm$ Berücksichtigung fanden. K.H.Kossobutzki (70, 133) beobachtete nämlich bei Diffraktometermessungen des I-tetragonalen Borcarbids und Bornitrids Verletzungen der Auslöschungsregeln. Er führte daher auch Strukturrechnungen in der maximalen und zellengleichen Untergruppe von $P4_2/nnm$, der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ (Nr.111) durch, welche keine systematischen Auslöschungsbedingungen hat.

Es wurden 1280 Reflexe bis zu einem Beugungswinkel von $\vartheta=67^{\circ}$ vermessen. Wegen Überschreitung der IUP-Schranke (siehe Kap. 9.4.4.) von 0,8 konnten in der Datenreduktion (135) 423 Reflexe ausgesondert werden. In der Raumgruppe $P4_2/nnm$, in der Voraussetzung $/F(hkl)/=/F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/=/F(\bar{h}kl)/=/F(h\bar{k}l)/=/F(hk\bar{l})/$ gilt, verbleiben dann von den 857 eingelesenen Reflexen 172 symmetrieunabhängige Reflexe, wobei auch die Reflexe mit $5x\sigma_F>F$ nicht berücksichtigt wurden.

Unter Berücksichtigung der in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ geltenden Bedingungen:

$/F(hkl)/=/F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/=/F(\bar{h}kl)/=/F(h\bar{k}l)/=/F(hk\bar{l})$ und

$\alpha(hkl)=\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l})=-\alpha(\bar{h}kl)=-\alpha(h\bar{k}l)=-\alpha(hk\bar{l})$

verbleiben dann noch 272 symmetrieunabhängige Reflexe. Unter den zusätzlichen 100 Reflexen in $P\bar{4}2m$ befanden sich jedoch nur 5 Reflexe die die Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe 134 verletzen. Eine nähere Betrachtung der Nettointensitäten dieser Reflexe zeigte jedoch, daß die endliche Existenz dieser Reflexe wegen der Inkonsistenz der Intensitäten der symmetriegleichen Reflexe stark bezweifelt werden muß. Die Tabelle 9a zeigt die Nettointensitäten dieser Reflexe, wobei der Referenzreflex (0-40) eine Nettointensität von ca. 2000 hatte.

Tabelle 9a Nettointensitäten der Reflexe der Verbindung $B_{48}C_2Ti_x$ die in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ verboten sind. Referenzreflexintensität (0-40) I_{netto} ca. 2000.

H K L	I_{netto} (HKL)	I_{netto} ($\bar{H}$KL)	I_{netto} (H$\bar{K}$L)	I_{netto} ($\bar{H}\bar{K}$L)
1 4 0	0	0	46	0
3 4 0	0	14	0	8
1 6 0	21	12	0	0
0 2 5	0	-	13	-
0 5 4	34	0	-	-

Daher wurde im folgenden angenommen, daß die Raumgruppe $P4_2/nnm$ die Symmetrie des untersuchten Kristalls richtig beschreibt.

Die rechnerische Strukturaufklärung mit Differenzfouriersynthesen, Fouriersynthesen und Least Squares Verfeinerungen wurde mit dem Programmsystem SHELX-76 (134) durchgeführt. Eine Beschreibung der rechnerischen Grundlagen wird in Kapitel 9.5. gegeben.

Auf Grund der Weißenbergaufnahmen, der ermittelten Achslängen und der gemessenen und röntgenographischen Dichte (siehe Abschnitt 4.2.3.) wurde für die weitere Strukturbestimmung angenommen, daß die Zentren der vier Ikosaeder des I-tetragonalen Bors nach dem Strukturvorschlag von Hoard (60) auf der Punktlage 4(e)= (1/4,1/4,1/4 1/4,3/4,3/4 3/4,1/4,3/4 3/4,3/4,1/4) liegen. Eine Differenzfouriersynthese mit den Parametern der 48 Ikosaederboratome, wie sie bei K.Ploog, H.Schmidt, E.Amberger, G.Will und K.H. Kossobutzki (56) für das $B_{48}B_2C_2$ angegeben sind, ergab 15,74 e/Å^3 auf der Punktlage 2(a)=(0,0,0 1/2,1/2,1/2) bei einem R-Wert von 0,6011. Die Punktlage 2(a) konnte nun sinnvoll mit Titanatomen besetzt werden, was mit der Titanbesetzung im $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ (69) übereinstimmt. Eine weitere Differenzfouriersynthese phasiert mit den Borikosaedern und den Titanatomen auf 2(a) führte zu starken Peaks in der Punktlage 2(b) bei einem R-Wert von 0,228. Auf Grund der Versuchsführung, der Analysen, der Angaben von K.Ploog e.a. (56) und der über 6 e/Å^3 liegenden Peakhöhe wurde Kohlenstoff auf 2(b) angenommen.

Die Verfeinerung aller Parameter, des Skalenfaktors, der Lagebesetzungszahl der Titanatome und der isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem konventionellen R-Wert von 0,0911. Weitere Differenzfouriersynthesen zeigten eine Anisotropie um die Titanatome. Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Titanatome führte dann zum endgültigen Strukturmodell mit dem konventionellen R-Wert von 0,0760, dem gewichteten RW-Wert von 0,0539 und dem RG-Wert von 0,0495 (Erläuterungen dazu in Kapitel 9.5.3.). Die Tabelle 10 gibt die endgültigen Parameter, Lagebesetzungszahlen und isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren für das $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ mit Standardabweichungen an.

Bei tetragonaler Kristallsymmetrie bestehen zwischen den aus den Least-Squares-Rechnungen bestimmten anisotropen Temperatur-

Tabelle 10 Endgultige Parameter der Phase $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle. Lagebesetzungszahl = k. Temperaturfaktor = B.

Atom	Pkt-lage	x	y	z	k	B
B(1)	16 n	0,3260 (6)	0,0854 (6)	0,4012 (15)	1,0000	1,47 (13)
B(2)	16 n	0,2356 (6)	0,0845 (6)	0,0862 (14)	1,0000	1,29 (12)
B(3)	8 m	0,1263 (7)	0,1263 (7)	0,3721 (21)	0,5000	1,33 (18)
B(4)	8 m	0,2449 (8)	0,2449 (8)	0,5849 (18)	0,5000	1,48 (17)
C	2 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,1250	0,27 (24)
Ti	2 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,1161	-

anisotrope Temperaturfaktoren für Ti: B_{11}=1,15(9) B_{33} 2,87(22)

faktoren $B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{13}, B_{23}$ und den mittleren quadratischen Schwingungsamplituden $U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23}$ die Beziehungen (136)

$$U_{11}=U_{22}=B_{11}/8\pi^2=\beta_{11}/2\pi^2 a^{*2}=B_{22}/8\pi^2=\beta_{22}/2\pi^2 b^{*2}$$

$$U_{33}=B_{33}/8\pi^2=\beta_{33}/2\pi^2 c^{*2}$$

$$U_{12}=U_{13}=U_{23}=0$$

Daraus resultieren dann die in der Tabelle 10 angegebenen Werte für den anisotropen Temperaturfaktor der Titanpunktlage. In der Literatur finden sich ebenfalls Strukturrechnungen von Borstrukturen, bei denen ebenfalls nur die Metallatome anisotrop verfeinert wurden (41,44).

Da die Luckenbesetzung eine Kernfrage dieser Arbeit war, wurden verschiedene Alternativmodelle zum in Tabelle 10 beschriebenen Modell gerechnet.

Eine Besetzung der Punktlage 2(a) mit Kohlenstoff und 2(b) mit Titan führte sofort zu einem R-Wert von 0,2375, so daß auch hiermit ein Beweis für die Titanbesetzung auf 2(a) geführt werden kann. Besonders eingehend wurde dann die Punktlage 2(b) untersucht, da die Unterscheidung von Bor und Kohlenstoff auf röntgenographischem Wege doch sehr schwierig ist. Das endgültige Strukturmodell zeigt eine volle Besetzung der Punktlage 2(b) mit Koh-

lenstoff. Die Freigabe der Lagebesetzung führte sofort bei geringer Unterbesetzung der Punktlage zu einem negativen Temperaturfaktor, der natürlich physikalisch nicht sinnvoll ist. Verfeinerungen mit Bor auf 2(b), dies würde der von K.Polborn gerechneten Struktur entsprechen, führten zu schlechteren R-Werten: Bei fixierter Lagebesetzung (volle Besetzung mit Bor) resultierte wieder ein negativer Temperaturfaktor, bei Freigabe der Lagebesetzungszahl und des isotropen Temperaturfaktors wurde die Punktlage 2(b) überbesetzt. Bor konnte also in keinem Fall sinnvoll auf die Punktlage 2(b) gelegt werden. Tabelle 11 zeigt die verschiedenen Besetzungsmöglichkeiten für die Punktlage 2(b). Die Differenzfouriersynthese mit dem endgültigen Strukturmodell als Basis zeigt nur mehr vernachlässigbare Peakhöhen an. Sie steht wie die Fouriersynthese des Strukturvorschlags (rel.Elektronendichten B_{10}:13,3 C:18,9) mit der Besetzung der Punktlage 2(b) durch Kohlenstoff im Einklang. V.I.Matkovich (95) postulierte eine statistische Verteilung des Kohlenstoffs auf die Borplätze bei kohlenstoffreichem Borcarbid, was den Einbau von Kohlenstoff in den Borikosaeder bedeutet. Die Freigabe der Multipler aller Borlagen verdeutlicht, daß der analytisch nachgewiesene Kohlenstoff sicherlich nicht statistisch auf die Ikosaederplätze verteilt ist.

Tabelle 11 Alternative Besetzungsmöglichkeiten der Punktlage 2(b) im $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ mit Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle.

Atom auf 2(b)	Lagebesetzungszahl	U	R-Wert	RG-Wert
C	0,125	0,0034(30)	0,0760	0,0495
C	0,1121(37)	-0,0090(46)	0,0781	0,0488
B	0,125	0,0034(32)	0,0856	0,0601
B	0,1506(39)	0,0012(43)	0,0787	0,0495
B	0,125	-0,0136(36)	0,0839	0,0585

K.H.Kossobutzki (133) wies auf den Punktlagen 8(i) und 8(h), welche um das Zentrum 4(c) (siehe Abb.9) gelegt wurden, nennenswerte Elektronendichte nach. Aus verschiedenen dreidimensionalen Fourier- und Differenzfourier-Synthesen konnten in der vorliegenden Struktur keine Peakhöhen um die Punktlage 4(c) ermittelt werden. L.S.-Verfahren mit Verfeinerung der Lagebesetzungszahl eines fiktiven

Boratoms auf 4(c) bzw. auf 8(i) oder 8(h) (zusätzliche Variablen: 8(i) x-, 8(h) z-Parameter) hatten entweder eine Entfernung des Atoms aus der Elementarzelle oder sehr kleine Lagebesetzungszahlen mit den Wert der Lagebesetzungszahl übersteigenden Standardabweichungen zur Folge. Eine Verbesserung des R-Werts wurde in keinem Fall beobachtet.

Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren erbrachten kaum verbesserte R-Werte, so daß nur der anisotrope Temperaturfaktor des Titanatoms sinnvoll erschien. Die Ermittlung der anisotropen Temperaturfaktoren war außerdem problematisch, da bei den L.S.-Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atomlagen das Verhältnis Anzahl der Strukturfaktoren/Anzahl der Parameter zu klein wird und damit die Parameter nicht mehr ausreichend überbestimmt sind.

5.1.2. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$

Die Abbildung 24 zeigt die Elementarzelle der Phase $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ in räumlicher Darstellung. Die räumlichen Zeichnungen wurden mit Hilfe des Computerprogramms ORTEP (137) an der Rechenanlage IR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften angefertigt.

Die Elementarzelle enthält vier verzerrte B_{12}-Ikosaeder in verzerrt tetraedrischer Anordnung. Die Abbildung 25 zeigt eines der räumlich dargestellten Ikosaeder mit dem vollständigen Koordinationspolyeder für jedes Ikosaederatom und der Indizierung der Boratome für die folgenden Tabellen und Erläuterungen. Die Abbildung soll außerdem verdeutlichen, daß 10 Boratome eines Ikosaeders an 10 Boratome (aus verschiedenen Ikosaedern) gebunden sind. Die restlichen 2 Boratome besitzen Bindungen zu Einzelatomen.

Die intraikosaedrischen Bindungslängen schwanken zwischen 1,896 und 1,753 Å. Die mittlere intraikosaedrische Bor-Bor-Bindungslänge beträgt 1,8115 Å. Diese Bindungslänge liegt im Vergleich mit den anderen Boriden an der oberen Grenze, jedoch deutlich unter dem Wert des $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ von 1,816 Å (69). Vergleichswerte: $(B_{12})_4B_2N_2$: 1,801 Å; $(B_{12})_4B_2C_2$: 1,806 Å (56); AlB_{12}: 1,810 Å (72); $(B_{12})_4B_2V_{1,55}$: 1,814 Å (69). Die maximale Abweichung vom Mittelwert mit 0,085 Å ist ebenfalls deutlich niedriger als die von K.Polborn

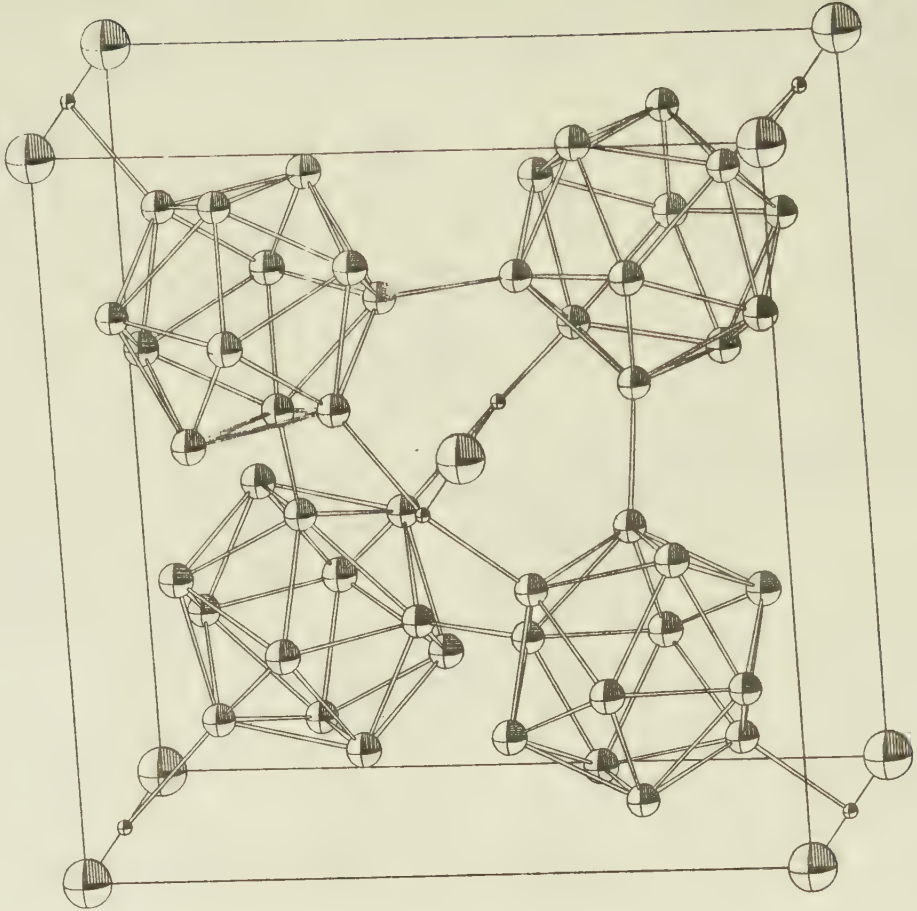


Abb.24 Die Elementarzelle des $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$.
Große Kugeln = Ti
Mittlere Kugeln = B
Kleine Kugeln = C

beim $(B_{12})B_2Ti_{1,87}$ beobachtete mit 0,162 Å. Die Tabelle 12 zeigt die intraikosaedrischen und interikosaedrischen B-B-Abstände und ihre Häufigkeit pro Ikosaeder im Vergleich zum $(B_{12})B_2Ti_{1,87}$ (69) und dem $(B_{12})_4B_2C_2$ (133). Die Indizierung der Boratome folgt der Abbildung 25.

Tabelle 12 Die intra- und interikosaedrischen Bor-Bor-Bindungen mit Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle und der Häufigkeit pro Ikosaeder von $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ im Vergleich zum $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ (69) und $(B_{12})_4B_2C_2$ (133).

Boratome	Bindungslängen in Å			Häufigkeit
	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2Ti_{1,87}$	$B_{48}B_2C_2$	
10-12	1,892(14)	1,978(15)	1,848(6)	2
10-22	1,778(8)	1,772(12)	1,814(4)	4
10-20	1,785(10)	1,796(14)	1,816(3)	4
10-30	1,815(8)	1,826(9)	1,805(5)	4
10-40	1,841(8)	1,808(12)	1,815(4)	4
20-21	1,896(11)	1,890(15)	1,800(4)	2
20-30	1,781(11)	1,786(16)	1,781(5)	4
20-41	1,753(9)	1,805(13)	1,758(3)	4
30-40	1,837(13)	1,793(13)	1,864(5)	2
	interikosaedrische Bindungen			
10-14	1,816(12)	1,750(12)	1,867(5)	4
20-24	1,736(12)	1,777(13)	1,668(5)	4
40-42	1,677(18)	1,661(15)	1,682(8)	2

In der Tabelle 13 sind die Abweichungen der externen Bindungen der Ikosaederboratome von der stereochemisch günstigsten Anordnung entlang der fünfzähligen Achsen angegeben. Die Vergleichswerte des $B_{48}B_2C_2$ (133) zeigen, daß hier im ternären Borid bis auf eine Ausnahme die Abweichungen von den fünfzähligen Achsen etwas geringer sind. Besonders die Bindung von B_{30} zum C-Atom auf 2(b) liegt in der idealen Richtung. Ein Vergleich der interikosaedrischen Bindungslängen mit diesen Abweichungen zeigt jedoch, daß nur eine ungenaue Korrelation zwischen der Lage der Bindungen und der Abweichung von der idealen Bindungsrichtung besteht. Auf jeden Fall kann aber gesagt werden, daß die B10-B14-Bindung mit der größten Abweichung von der Idealrichtung auch die längste interikosaedri-

sche Bindung ist. Eine vergleichende Diskussion der Bindungslängen und -winkel wird im Anschluß an die Strukturbeschreibungen gegeben (Kapitel 5.4.).

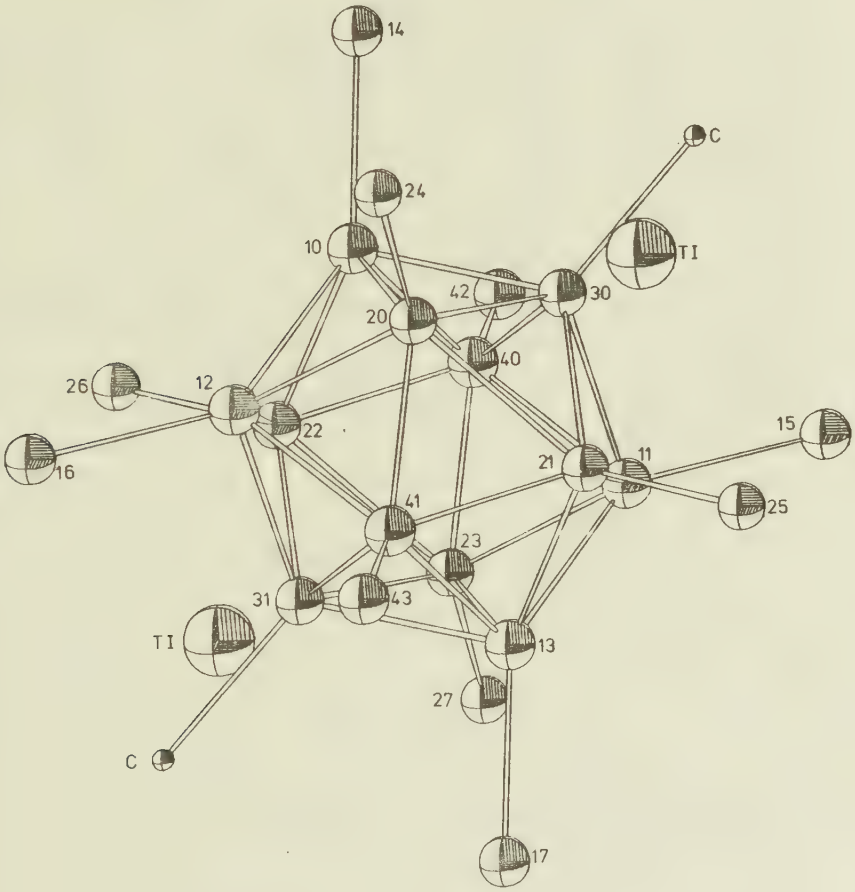


Abbildung 25 B_{12}-Ikosaeder des $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ in räumlicher Darstellung mit dem vollständigen Koordinationspolyeder für jedes Ikosaederatom. Die Boratome sind nummeriert: 1.Ziffer:Punktlage, 2.Ziffer:fortlaufende Nummer des n-ten Atoms.

Tabelle 13 Die Abweichungen der Bindungsrichtungen der interikosaedrischen Bindungen von den fünfzähligen Achsen im $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ mit den Vergleichswerten des $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2N_2$ (133)

Bindung	Normale	Abweichungen in Grad		
		$B_{48}B_2C_2$	$B_{48}B_2N_2$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$
10-14	10-13	23,09	22,57	22,9
20-24	20-23	4,3	7,67	6,93
30-C	30-31	0	0,81	3,06
40-42	40-41	6,2	3,22	5,26

Die Punktlage 2(a) im Zentrum des aus vier Ikosaedern gebildeten verzerrten Tetraeders (Tetraederwinkel 136,14°) ist zu 93% statistisch mit Titanatomen besetzt. Ein Titanatom befindet sich im Zentrum eines aus 14 Atomen gebildeten Polyeders. Die Abbildungen 26a und b und 27 zeigen dieses Polyeder sowohl in der Projektion auf die ab- und ac-Ebene als auch in der räumlichen Anordnung. Die acht nächsten Boratome der allgemeinen Punktlage 2 bilden einen gewellten Ring um das Titanatom. Der Ring ist ähnlich dem Cyclooctatetraen aufgebaut (siehe Projektion auf ab und räumliche Anordnung). In der Projektion auf die ac-Ebene und besonders im räumlichen Schaubild kann man deutlich erkennen, daß beiderseits des Ringes ein Kohlenstoffatom auf dem Ring senkrecht steht, das die Mitte je einer aus drei Boratomen gebildeten Brücke darstellt. Aus der Abbildung 27 wird ersichtlich, daß die beiden Brücken (30-C2-33) und (34-C1-32) um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Bor-Titanabstände sind denen des I-tetragonalen Titanborids vergleichbar (siehe Tabelle 14). Sie bewegen sich außerdem im für Ti-Bor-Bindungen üblichen Rahmen (z.B. TiB:2,34;2,36;2,40;2,54 Å) (111). Auffällig ist die deutliche Verkürzung der Ti-B30-Bindung gegenüber dem $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ von 2,502 auf 2,462 Å.

Abb.26b Das Polyeder aus 14 Atomen, in dessen Zentrum sich das Metallatom befindet, projiziert auf die ac-Ebene.

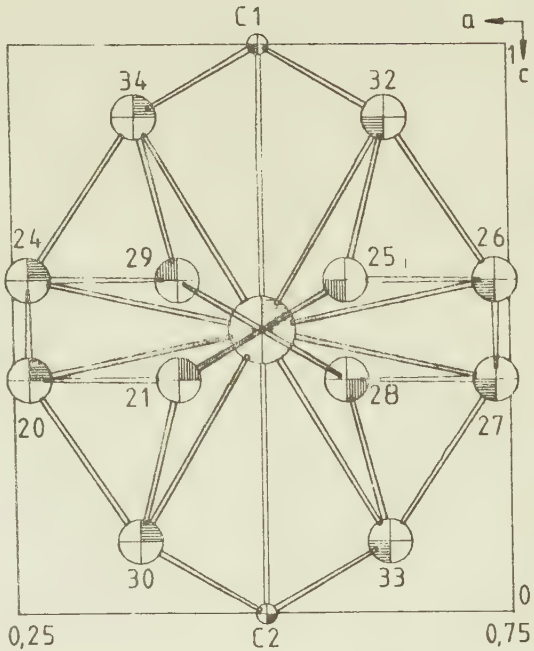


Abb.26a Das Polyeder aus 14 Atomen mit zentralem Metall projiziert auf die ab-Ebene.

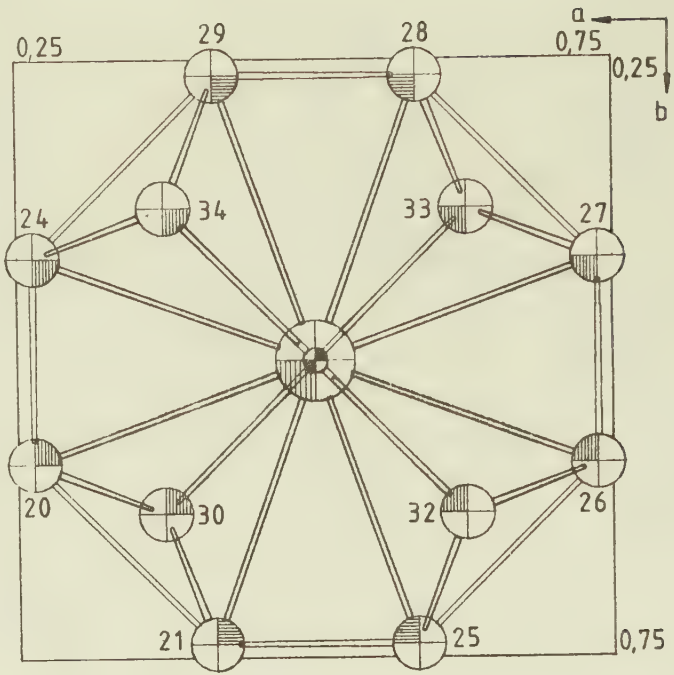


Tabelle 14 Beschreibung der Punktlage 2(a) im $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$. Indizierung der Boratome wie in den Abbildungen 25,26a und b und 27. Abstande und Winkel im Vergleich zum $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ (69). Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle.

Bindungsabstände des Titan

Atome	Abstände in Å $B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2Ti_{1,87}$
Ti-20	2,264(5)	2,255(7)
Ti-30	2,462(10)	2,502(13)
Ti-C	2,531(0)	2,536(10)

Wichtigste Winkel in (°) am zentralen Titanatom und ihre Häufigkeit

Atome	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2Ti_{1,87}$	Häufigkeit
20-Ti-21	49,5(1)	49,5(4)	4
20-Ti-29	92,1(1)	92,8(1)	8
20-Ti-24	45,1(3)	46,4(4)	4
20-Ti-30	44,0(2)	43,7(4)	8
30-Ti-33	80,2(3)	-	2
C1-Ti-20	78,9(2)	77,3(2)	8
C2-Ti-30	40,1(2)	38,7(3)	4
Winkel, die den gewellten Ring aus acht Boratomen beschreiben:			
Ti-20-21	65,2(3)	66,8(4)	8
Ti-20-24	67,5(3)	65,2(4)	8
21-20-24	127,67(30)	125,9(4)	8

Die Kohlenstoffatome, die die Punktlage 2(b) besetzen, sind tetraedrisch von 4 Boratomen der Punktlage 3 umgeben. Außerdem haben sie noch 2 Titanatome im Abstand der halben c-Achse: 2,531 Å. Ungewöhnlich ist der für eine B-C-Bindung große Abstand B30-C von 1,712 Å. Die Vergleichswerte im $B_{48}B_2Ti_{1,86}$ mit 1,670 Å für einen B-B-Abstand und im $B_{48}B_2C_2$ mit 1,638 Å für einen B-C-Abstand liegen eindeutig niedriger. Diese relativ lange Bor-Kohlenstoff-Bindung kann nur mit einer Lockerung der Bor-Kohlenstoff-Bindung durch den Einbau des Titans in das I-tetragonale Borgerüst gedeutet werden. Darauf wird im Kapitel 5.4. noch näher eingegangen. Die Abbildung 28 zeigt eine raumliche Darstellung des Koordina-

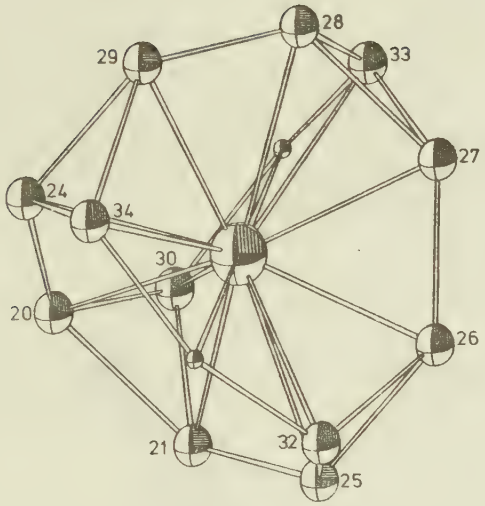


Abb.27 Perspektivische Ansicht des Polyeders aus 14 Atomen um das Metallatom auf der Punktlage 2(a).

tionspolyeders um ein Kohlenstoffatom und in der Tabelle 15 sind die Abstände und Winkel im Vergleich zum $B_{48}B_2Ti_{1,86}$ und $B_{48}B_2C_2$ angegeben.

Tabelle 15 Koordinationspolyeder um Kohlenstoff auf 2(b) des $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ im Vergleich zum $B_{48}B_2Ti_{1,86}$ (69) und $B_{48}B_2C_2$ (133) mit Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle. Indizierung der Boratome wie in Abb.28.

Atome	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2Ti_{1,87}$	$B_{48}B_2C_2$	Häufigkeit
	Abstände in Å			
30-C(B)	1,712(9)	1,670(13)	1,638(4)	4
C(B)-Ti	2,531(0)	2,536(0)	-	2
		Winkel (°)		
30-C(B)-33	135,6(7)	137,6(5)	135,09(29)	2
30-C(B)-35	98,2(2)	86,0(4)	-	4
Ti-30-C(B)	72,1(3)	-	-	4
Ti-C(B)-30	67,8(4)	-	-	4

Wie im I-tetragonalen Titanborid konnte auch bei vorliegender Struktur in den Lücken 4(c) keine nennenswerte Elektronendichte nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu steht das $B_{48}B_2C_2$, wo eine statistische Verteilung der Boratome auf die Punktlagen 8(i) und 8(h), die sich wie beschrieben aus einer Aufspaltung der Punktlage 4(c) ergeben, zu ca. 0,5 Elektronen pro Platz führt. Auf die Beschreibung dieser Punktlage wird beim $B_{48}B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ noch näher eingegangen.

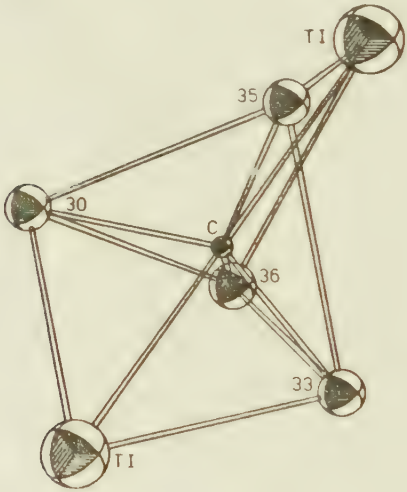


Abb.28 Koordinationspolyeder um Kohlenstoff auf der Punktlage 2(b) in räumlicher Darstellung.

5.2. Die I-tetragonale Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase

5.2.1. Strukturaufklärung

Die Pyrolysen der Versuche 26-29 führten zu verzwillingten Einkristallen dieser ternären Phase. Die Kristalle hatten auch hier Stäbchenform, wobei aber die Stäbchen keine quadratische Grundfläche, wie bei den anderen I-tetragonalen ternären Phasen beobachtet, sondern eine rechteckige Grundfläche besaßen. Sie liessen sich mit grob eingestellter Stäbchenachse als Drehachse röntgenographisch gut justieren und lieferten einwandfreie Drehkristallaufnahmen. Als Besonderheit lag aber hier der bei den anderen I-tetragonalen Metallboriden als starker innerster Reflex identifizierte Reflex 110 nicht auf der 0.- sondern auf der 1. Schichtlinie. Die Identitätsperiode der Drehachse betrug 10,27 Å, was in etwa einer verdoppelten c-Achse der I-tetragonalen Boride entspricht. Weißenbergaufnahmen der 0. und 1. Schichtlinie konnten jedoch nicht mit der angenäherten tetragonalen a-Achse von 8,8-9 Å indiziert werden. Anzeichen für eine Zwillingsbildung, d.h. daß sich zwei reziproke Gitter hier überlagerten, wurden vorerst nicht festgestellt.

Erst ein Umjustieren eines Kristalls führte zum Erfolg. Die Identitätsperiode der Drehachse war nun 8,9 Å, was der a-Achse der I-tetragonalen Boride entspricht. Die Äquatoraufnahme deutete jedoch noch nicht auf eine Zwillingsbildung hin (Abbildung 29). Erst die Weißenbergaufnahme der h11-Schicht führte dann eindeutig zur Indizierung der beiden reziproken Gitter mit einem Zwillingswinkel von 120° um die b-Achse (Abbildung 30) und den Achsen a= 8,9 Å und c=5,1 Å. Als Auslöschungsbedingungen wurden die für die Raumgruppe $P4_2/nnm$ geltenden festgestellt. Deshalb konnte die Zwillingsbildung an Hand der Äquatoraufnahme nicht erkannt werden, da jeder Reflex der einen Komponente von einem Reflex der anderen überlagert war.

Die Identitätsperiode der ersten Justierung von 10,3 Å würde dann genau der von der a(b) und c-Achse eingeschlossenen Diagonale durch die Elementarzelle entsprechen, wobei noch auffällt, daß beide Zwillingshälften diese Diagonale gemeinsam haben. Für weitere Strukturuntersuchungen waren diese Zwillingskristalle ungeeignet,

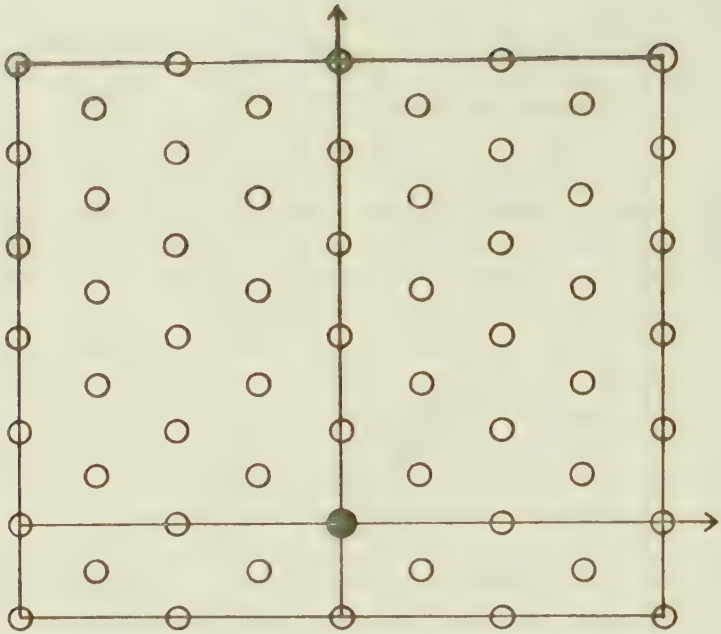
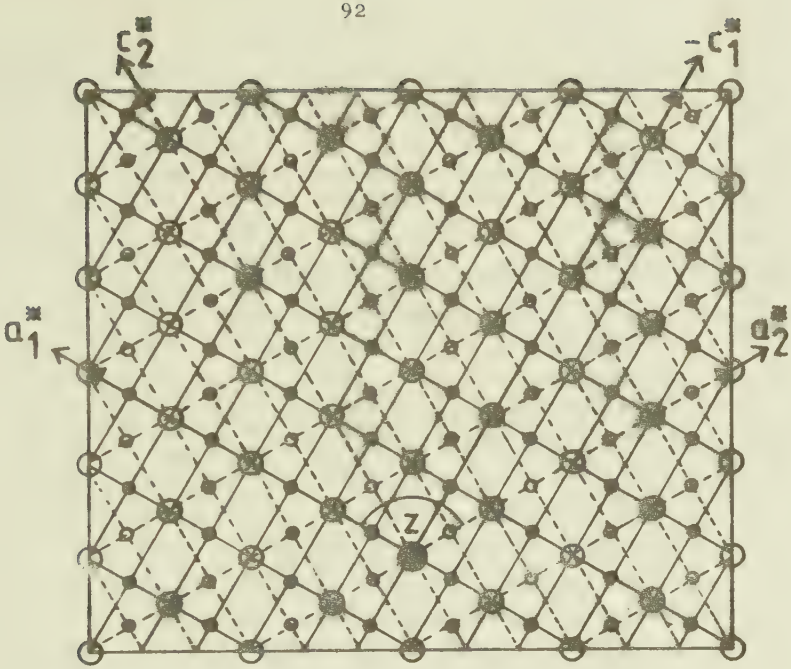


Abb.29 Ausschnitt aus der hol-Schicht des reziproken Gitters der Phase $B_{48}B_xC_2V_y$

da sich sehr viele Reflexe überlagerten. Die Zwillingshälften waren außerdem fast gleichgewichtig.

P.Kunzmann (46) berichtete über eine ähnliche Zwillingsbildung bei einem Aluminiumderivat des I-tetragonalen Bors. Er beobachtete eine große Anzahl schwacher Reflexe, die ursprünglich zur Annahme verdoppelter a- und c-Achsen des I-tetragonalen Gitters führten. Bei genauerer Betrachtung stellte sich jedoch heraus, daß diese Reflexe durch eine Drillingsbildung hervorgerufen wurden. Die Drillingteile resultierten aus Drehung um 60° um die b-Achse oder aus einer Spiegelebene (101). Hierbei hatten zwei Drillingskomponenten nur 7% bzw. 2,6% an Gewicht des Hauptteils. Für diese Zwillingsbildung wurde außerdem der Versuch einer kristallographischen Begründung unternommen.

Die Abbildung 31 zeigt eine Projektion der realen Gitter der



● h11-Reflexe der Komponente 1

○ h11-Reflexe der Komponente 2

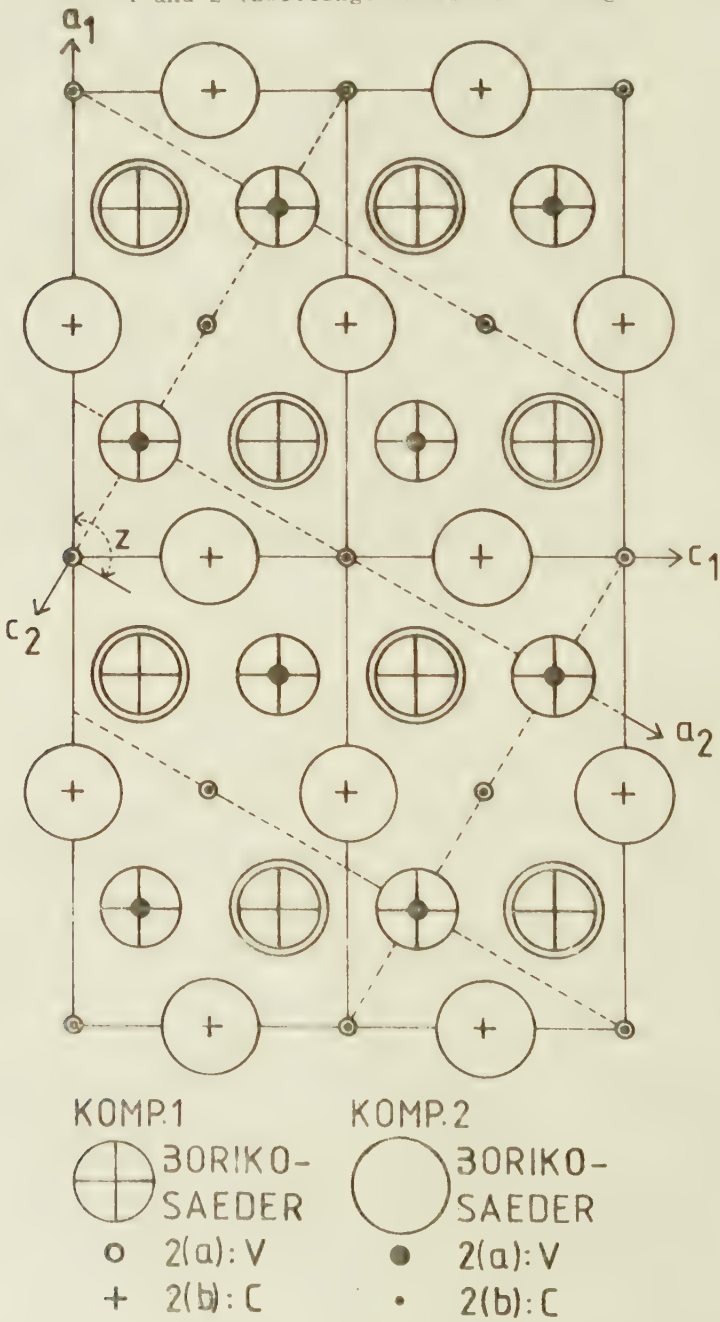
◯ überlagerte Reflexe ● Ursprung

Abb.30 Überlagerung der 1.Schichten der reziproken Gitter der Zwillingskomponenten 1 und 2, die unter einem Zwillingswinkel von 120° um die b-Achse zusammengewachsen sind. Es wurde der identische Ausschnitt mit Abbildung 29 gewählt.

beiden Zwillingskomponenten längs der b- (bzw.a)Achse. Die Struktur dieser Zwillinge konnte aus den genannten Gründen nicht ermittelt werden. Auf Grund des Beugungsmusters, der Gitterparameter und der Intensitätsverteilung (starker Reflex bei $\vartheta = 7^{\circ}$) wurde angenommen, daß die Struktur wie die anderen ternären Boride aufgebaut ist. Es sollten sich die Zentren der Ikosaeder auf der Punktlage 4(c), die Metallatome auf 2(a) und die Kohlenstoffatome auf 2(b) der Raumgruppe 134 befinden. Auf der Abbildung erkennt man, daß sich bei Drehung um 120° um die b-Achse alle besetzten Punktlagen überlagern:

Ikosaeder der Komponente 1: zur Hälfte mit Ikosaedern der Kompo-

Abb.31 Projektion der realen Gitter der Zwillingskomponenten 1 und 2 (Zwillingswinkel 120°) längs b.



nente 2 und zur Hälfte mit Vanadiumatomen der Komponente 2 Kohlenstoffatome der Komponente 1 mit den restlichen Ikosaedern der zweiten Komponente
und die Vanadiumatome der 1.Komponente mit den Kohlenstoffatomen der Komponente 2.
Besonders auffällig ist, daß jeder zweite Ikosaeder der beiden Komponenten übereinanderfällt. I-tetragonale Borstrukturen kann man sich auch aus hexagonalen Ikosaederschichten senkrecht zur b- bzw.a-Achse aufgebaut denken. Hier überlagern sich nun die Ikosaeder einer hexagonalen Schicht der 1.Komponente mit den Ikosaedern der gleichen Schicht der 2.Komponente. Die Verzwillingung entstünde dann im Aufbau der nächsten hexagonalen Schicht: entweder erfolgt von der Zwillingskomponente 1 aus betrachtet der Einbau von Kohlenstoff in die Punktlage 2(b) (es entsteht Komponente 1) oder der Einbau eines Ikosaeders direkt unterhalb von 2(b) um y=1/4 verschoben.

Dies könnte eine Begründung für die Häufigkeit dieser Zwillingsbildung bei der vorliegenden Struktur sein, wobei möglicherweise auch andere Faktoren eine Rolle spielen dürften.

Nach langwieriger Suche konnte dann doch noch ein Zwillingskristall mit einem Zwillingswinkel von 36°52' gefunden werden. Diese Zwillingsbildung trat ebenfalls bei den Kristallen des $B_{50}Ti_x$ von K.Polborn (69,109) auf. Die Zwillingshälften konnten röntgenographisch getrennt werden. Die Abbildung 32 verdeutlicht dies. Für jeden symmetrieäquivalenten Reflex konnte die Intensität bestimmt werden, obwohl sich einige Reflexe überlagerten, in jedem Fall jedoch einer der symmetrieäquivalenten Reflexe nicht überlagert war. Die Achslängen wurden hier mit geeichten Weißenbergaufnahmen zu a=8,857 und c=5,070 Å bestimmt.

Zur Intensitätsmessung der Reflexe fanden integrierte Weissenbergaufnahmen nach dem Mehrschichtenfilmverfahren der 0. bis 3.Schichtlinie Verwendung. Die Intensität der 123 symmetrieunabhängigen Reflexe wurde dann mit einem Graukeil bestimmt. Eine AED-Messung war wegen der Zwillingsbildung nicht möglich. Anhand der Auslöschungsbedingungen hk0 nur möglich, wenn h+k=2n und 0kl nur vorhanden, wenn k+l=2n wurde die Raumgruppe 134 $P4_2/nnm$ bestimmt. Abweichungen von diesen Auslöschungsbedingungen zeigten sich auf den Weißenbergaufnahmen nicht. Das Struk-

turmodell konnte also hier nur in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ berechnet werden.

Ein Modell mit C auf 2(b) und V auf 2(a) führte gleich zu Beginn auf einen R-Wert von 14,7. Verfeinerungszyclen begleitet von Differenzfouriersynthesen brachten dann das endgültige Strukturmodell mit den R-Werten: R=0,0833; RW=0,0863; RG=0,0968.

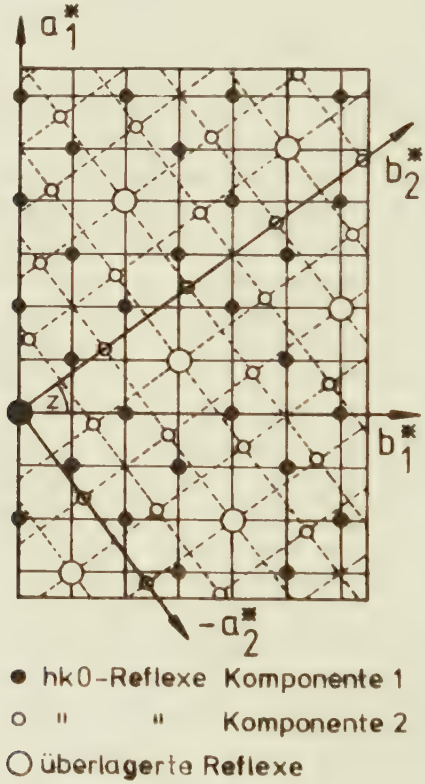


Abb.32 Überlagerung der 0.Schichten der reziproken Gitter der Zwillingskomponenten 1 und 2, die unter einem Zwillingswinkel von 36°52' zusammengewachsen sind.

Tabelle 16 Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle. Lagebesetzungszahl = k. Temperaturfaktor = B.

Atom	Pkt-lage	x	y	z	k	B
B(1)	16 n	0,3232 (8)	0,0874 (9)	0,4026 (14)	1,0000	1,23 (11)
B(2)	16 n	0,2331 (8)	0,0851 (8)	0,0898 (18)	1,0000	1,52 (13)
B(3)	8 m	0,1260 (8)	0,1260 (8)	0,3730 (22)	0,5000	0,96 (16)
B(4)	8 m	0,2436 (8)	0,2436 (8)	0,5817 (26)	0,5000	0,99 (15)
C	2 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,1250	1,13 (29)
V	2 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0809 (17)	-

anisotrope Temperaturfaktoren für V: B_{11} = 1,62(14)
B_{33} = 2,91(41)

Die Tabelle 16 zeigt die endgültigen Parameter.

Die Punktlage 2(b) mußte auch hier näher untersucht werden. Als Alternative zum gerechneten Modell bot sich eine Unterbesetzung von 2(b) mit C an. Es resultierte folgendes Modell:

	Lagebesetzungszahl	U	R	RG
C auf 2(b)	0,1048(68)	0,0061(49)	8,07	9,27

das zu der Summenformel $B_{48}C_{1,7}V_{1,29}$ führte. Die Schwingungsamplitude wird hier jedoch deutlich kleiner und die Standardabweichung größer. Dieses Modell ist röntgenographisch ebenfalls möglich, da auf Grund der geringen Anzahl von 123 Reflexen nicht eindeutig zwischen beiden Modellen entschieden werden kann. Analytische Befunde sprechen aber eher für eine Vollbesetzung mit Kohlenstoff, wobei natürlich zu beachten ist, daß nicht der röntgenographisch untersuchte Kristall selbst, sondern nur seine Umgebung chemisch analysiert werden konnte.

Eine Verteilung des Kohlenstoffs auf alle Borlagen erschien auch hier wie beim $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ wenig sinnvoll. Fouriersynthesen, Differenzfouriersynthesen und die Freigabe aller Multipler brachten keinen Hinweis.

Verfeinerungen mit Bor auf 2(b) führten bei Freigabe der Lagebesetzungszahl und des Temperaturfaktors zu einer Überbesetzung mit 2,25 Boratomen auf 2(b). Bei fixierter voller Besetzung von 2(b) mit Bor wird dies über den Temperaturfaktor einigermaßen sinnvoll angepaßt, wobei sich der R-Wert kaum ändert. Da Kohlenstoff analytisch nachgewiesen wurde, ist die Besetzung der Punktlage 2(b) mit Bor aber nicht sinnvoll.

Alle Differenzfouriersynthesen zeigten keine Peakhöhen in der Nähe oder auf den Punktlagen 4(c). Das in der Tabelle 16 angegebene Strukturmodell dürfte also die vorliegende Struktur im Rahmen der hier gegebenen Möglichkeiten ausreichend beschreiben. Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Punktlagen führten zu negativen Schwingungsamplituden für zwei Borlagen. Auf Grund der wenigen vermessenen Daten erscheinen hier Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atomlagen nicht sinnvoll.

5.2.2. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$

Vanadium besetzt statistisch zu 64,7% die Punktlage 2(a). Wie beim $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ wird das Metallatom von einem Polyeder aus 12 Boratomen und 2 Kohlenstoffatomen umgeben. Die Kohlenstoffatome besetzen das Zentrum eines verzerrten Tetraeders (Punktlage 2(b)), der aus Ikosaeder-Boratomen der Punktlage Nr.3 gebildet wird. Das charakteristische Strukturelement sind auch hier lineare Me-C-Me-C-Ketten parallel zur c-Achse. Die Tabellen 17 bis 20 stellen die inter- und intraikosaedrischen Bindungen, das Polyeder um V und die tetraedrische Lücke um Kohlenstoff dem $B_{48}B_2V_{1,53}$ (69) und $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ gegenüber. Die Nummerierung der Atome folgt der in den Abbildungen 25-28 in Kapitel 5.1.2. angegebenen.

Tabelle 17 Die intra- und interikosaedrischen Bindungslängen des $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$ (Vergleichsdaten: $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ und $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ (69,122)). Nummerierung der Atome wie in Abbildung 25. Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle. Häufigkeit = H.

Boratome	Bindungslängen in Å			H
	$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2V_{1,53}$	
10-12	1,910(16)	1,892(14)	1,949(14)	2
10-22	1,785(10)	1,778(8)	1,732(10)	4
10-20	1,775(12)	1,785(10)	1,806(12)	4

Tabelle 17 Die intra- und interikosaedrischen Bindungslängen des $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$ (Vergleichsdaten: $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ und $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ (69,122)). Nummerierung der Atome wie in Abbildung 25 . Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle. Häufigkeit = H.

Boratome	Bindungslängen in Å			
	$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2V_{1,53}$	H
10-12	1,910(16)	1,892(14)	1,949(14)	2
10-22	1,785(10)	1,778(8)	1,732(10)	4
10-20	1,775(12)	1,785(10)	1,806(12)	4
10-30	1,786(10)	1,815(8)	1,838(10)	4
10-40	1,799(10)	1,841(8)	1,807(9)	4
20-21	1,854(15)	1,896(11)	1,902(13)	2
20-30	1,759(13)	1,781(11)	1,829(13)	4
20-40	1,760(11)	1,753(9)	1,746(12)	4
30-40	1,814(15)	1,837(13)	1,842(15)	2
interikosaedrische Bindungen				
10-14	1,837(16)	1,816(12)	1,786(13)	4
20-24	1,762(15)	1,736(12)	1,762(14)	4
40-42	1,714(27)	1,677(18)	1,674(15)	2

Tabelle 18 Abweichungen der Bindungsrichtungen der interikosaedrischen Bindungen von den fünfzähligen Achsen (Normalen) im Vergleich zum $B_{48}C_2Ti_{1,86}$.

Bindung	Normale	Abweichung in (°)	
		$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$
10-14	10-13	20,9	22,9
20-24	20-23	5,5	4,3
30-C	30-31	2,8	0
40-42	40-41	8,3	6,2

Tabelle 19 Beschreibung der Punktlage 2(a) im Vergleich zum $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und $B_{48}B_2V_{1,53}$ (69,122). Indizierung der Atome wie in Abbildung 27. Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle. Haufigkeit = H.

Atome	Abstände in Å			H
	$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2V_{1,53}$	
Me-20	2,245(7)	2,264(5)	2,268(8)	8
Me-30	2,463(11)	2,462(10)	2,499(13)	4
Me-C(B)	2,535(0)	2,531(0)	2,536(0)	2
	Winkel in (°)			
20-Me-21	48,8(2)	49,5(1)	49,6(4)	4
20-Me-29	92,4(1)	92,1(1)	92,5(2)	8
20-Me-24	46,2(4)	45,1(5)	45,7(4)	4
20-Me-30	43,6(3)	44,0(2)	44,9(4)	8
30-Me-33	79,7(3)	80,2(3)	-	2
C1-Me-20	78,3(2)	78,9(2)	78,0(2)	8
C2-Me-30	39,8(3)	40,1(2)	38,1(3)	4
Winkel, die den gewellten Ring aus acht Boratomen beschreiben				
Me-20-21	65,6(4)	65,2(3)	65,2(4)	8
Me-20-24	66,9(4)	67,5(3)	67,2(4)	8
21-20-24	127,24(40)	127,67(30)	126,7(6)	8

Tabelle 20 Koordinationspolyeder um Kohlenstoff auf 2(b) im Vergleich zum $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und $B_{48}B_2V_{1,53}$ (69,122). Indizierung der Boratome wie in Abbildung 28. Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Stelle. Häufigkeit = H.

Atome	Abstände in Å			H
	$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}B_2V_{1,53}$	
30-C	1,705(11)	1,712(9)	1,642(11)	4
C-Ti	2,535(0)	2,531(0)	2,536(0)	2
	Winkel in (°)			
30-C-33	135,6(7)	135,6(7)	139,1(1)	2
30-C-35	98,2(3)	98,2(2)	97,0(7)	4
Me-30-C	72,3(4)	72,1(3)	-	4

5.3. Die I-tetragonale Bor-Stickstoff-Titan-Phase

5.3.1. Strukturaufklärung

Neben verzwillingten I-tetragonalen Kristallen konnte bei dieser ternären Phase ein unverzwillingter Einkristall gefunden werden. Der Kristall befand sich im Gegensatz zu den verzwillingten Kristallen in der Nähe der Scheibchenmitte. Auf Grund von Dichtemessungen war klar, daß die Titanbesetzung bei diesem Kristall aus Versuch 57 nicht optimal war.

Bei einem um 36°52' um die c-Achse verzwillingten Kristall dieser Phase aus Versuch 54 konnte am Diffraktometer zwar die Gittermatrix verfeinert werden, aber eine Intensitätsmessung aller Reflexe am Diffraktometer war aus den in Kapitel 5.2.1. genannten Gründen leider nicht möglich. Hier fiel die Gitteraufweitung der I-tetragonalen Bor-Phasen bei steigendem Fremdatomeinbau besonders stark auf. Die gemessenen Achslängen waren (Vergleichswerte des Hoard'schen I-tetragonalen Bors (60)):

a=8,935 (8,75) Å und c=5,092 (5,06) Å

Für die Röntgenstrukturanalyse mußte also auf den unverzwillingten Kristall zurückgegriffen werden. Auf Grund von Drehkristall-und Weißenbergaufnahmen wurde er eindeutig als I-tetragonales Borid identifiziert. Als Raumgruppe stand auch hier nach den photographischen Daten die Raumgruppe $P4_2/nnm$ fest, da die hierfür geltenden Auslöschungsbedingungen (siehe Kapitel 5.1.1.) bis auf eine Ausnahme erfüllt waren.

Der Kristall eignete sich also für eine Intensitätsmessung am automatischen 4-Kreis-Diffraktometer. Die Achsen wurden zu

a=8,805 Å und c=5,077 Å

verfeinert. Gleich dem Einkristall der Phase $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ konnte auch dieser nur mit Cu-Kα-Strahlung gemessen werden. Am Diffraktometer wurde ebenfalls eine Halbkugel des Kristalls vermessen, ohne daß die für die Raumgruppe $P4_2/nnm$ geltenden Auslöschungsbedingungen Berücksichtigung fanden. Der Kristall hatte im Gegensatz zum Kristall $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und den meisten anderen I-tetragonalen Kristallen, die stäbchenförmig gewachsen waren, einen würfelförmigen Habitus mit aufgesetzter quadratischer Pyramide (siehe Abbildung 23). Der Kristall wuchs längs der [001]-Achse

aus dem Untergrund. Auf Grund der Große dieses Kristalls (Grundfläche 0,2x0,2mm; Höhe 0,2mm) erschien hier eine numerische Absorptionskorrektur notwendig zu sein.

Die Absorptionskorrektur mit Datenreduktion bei Eingabe der IUP-Schranke von 0,8 (siehe Kapitel 9.4.3.) führte zu folgenden Ergebnissen in den Raumgruppen $P\bar{4}2m$ und $P4_2/nnm$:

	gem.Reflexe	sym.unabh.Reflexe	in $P4_2/nnm$ verb.Reflexe	R_i
$P\bar{4}2m$:	1278	367	34	0,0512
$P4_2/nnm$:	1278	187		0,0549

Zur Bestimmung der Raumgruppe mußten auch hier die vom Diffraktometer erhaltenen Nettointensitäten näher betrachtet werden. Hier ließen sich jedoch die in Raumgruppe $P4_2/nnm$ verbotenen Reflexe nicht einfach auf die in Kap.5.1.1. angegebene Weise aussondern. da, wie die Tabelle 21 zeigt, die Reflexe doch endliche Nettointensitäten haben, welche zwar klein sind, sich aber deutlich vom Untergrund abheben. Zum Intensitätsvergleich sind in der Tabelle 22 auch in beiden Raumgruppen erlaubte Reflexe angegeben. Hierbei sieht man deutlich, daß die erlaubten Reflexe eine um etwa eine Zehnerpotenz größere Nettointensität haben als die verbotenen Reflexe. Unter allen den Ausloschungsbedingungen nicht gehorchenden Reflexen können nur die Reflexe 120 und 010 als mittelstark angesehen werden. Der Reflex 120 wurde auch schwach auf der Weißenbergäquatoraufnahme beobachtet. Alle anderen in $P4_2/nnm$ verbotenen Reflexe sind schwach bis sehr schwach.

Auf Grund dieser Tatsachen wurden Strukturrechnungen in beiden Raumgruppen durchgefuhrt, da die in $P4_2/nnm$ verbotenen Reflexe zwar schwache Intensitäten haben, aber eben doch nicht ausgelöscht sind. Die Raumgruppe $P4_2/nnm$ durfte eine gute Näherung an die Symmetrieverhältnisse des Kristalls sein. Strukturrechnungen in $P4_2/nnm$ benötigen besonders in der zentrosymmetrischen Aufstellung eine deutlich geringere Rechenzeit als in $P\bar{4}2m$. Daher wurde zuerst das Strukturmodell in der höhersymmetrischen Raumgruppe $P4_2/nnm$ bestimmt.

Tabelle 21 Nettointensitäten der Reflexe der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase, die in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ verboten sind mit den IUP-Werten in Klammern.

H K L	I_{netto} (hkl)	I_{netto} ($\bar{h}\bar{k}l$)	I_{netto} ($h\bar{k}l$)	I_{netto} ($\bar{h}kl$)	I_{netto} (khl)
0 1 0	10786	-	10988(0,2)	-	9899(0,1)
1 2 0	9327(0,1)	10235(0,1)	9983(0,1)	9361(0,1)	8011(0,1)
0 3 0	2744(0,2)	-	3361(0,2)	-	2640(0,2)
2 3 0	2858(0,1)	3888(0,1)	4304(0,1)	4215(0,1)	3638(0,2)
1 4 0	2217(0,1)	2816(0,1)	2834(0,1)	2388(0,1)	2283(0,1)
3 4 0	827(0,2)	1195(0,1)	1078(0,1)	1047(0,1)	792(0,2)
0 5 0	310(0,6)	-	338(0,6)	-	260(0,7)
2 5 0	1107(0,1)	1555(0,1)	1683(0,1)	1384(0,1)	1193(0,1)
4 5 0	307(0,2)	354(0,3)	425(0,2)	412(0,3)	410(0,3)
1 6 0	1173(0,1)	1280(0,1)	1223(0,1)	1126(0,1)	1084(0,1)
5 6 0	373(0,2)	449(0,2)	404(0,3)	354(0,3)	382(0,2)
0 7 0	1023(0,3)	-	-	-	1190(0,2)
6 7 0	237(0,4)	-	-	224(0,4)	253(0,4)
1 8 0	586(0,2)	-	-	589(0,3)	656(0,2)
3 8 0	413(0,3)	-	-	445(0,3)	379(0,3)
0 9 0	321(0,5)	-	-	-	262(0,6)
0 0 1	6008(0,3)	-	-	-	-
0 4 1	2301(0,1)	-	3056(0,1)	-	2862(0,1)
0 6 1	312(0,2)	-	337(0,3)	-	365(0,2)
0 8 1	289(0,3)	-	-	-	339(0,2)
010 1	337(0,4)	-	-	-	478(0,3)
0 1 2	2096(0,1)	-	1419(0,2)	-	1285(0,1)
0 3 2	851(0,2)	-	883(0,1)	-	777(0,2)
0 7 2	274(0,3)	-	-	-	427(0,2)
0 9 2	96(0,6)	-	-	-	191(0,4)
0 0 3	1427(0,2)	-	-	-	-
0 2 3	561(0,1)	-	502(0,1)	-	471(0,2)
0 4 3	198(0,3)	-	203(0,3)	-	147(0,3)
0 6 3	366(0,2)	-	409(0,2)	-	436(0,2)
0 8 3	136(0,5)	-	-	-	157(0,4)
0 5 4	235(0,3)	-	241(0,3)	-	227(0,2)
0 2 5	96(0,5)	-	81(0,6)	-	100(0,5)

Tabelle 22 Vergleich der Nettointensitäten von in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ verbotenen Reflexen mit erlaubten Reflexen der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase. IUP-Werte in Klammern.

H K L	I_{netto}	H K L	I_{netto}
1 0 0	9899(0,1)	0 1 2	2096(0,1)
2 0 0	29506(0,0)	0 2 2	9869(0,0)
3 0 0	2640(0,2)	0 3 2	851(0,2)
4 0 0	10345(0,0)	0 4 2	8927(0,0)
5 0 0	260(0,7)	0 5 2	-
6 0 0	19833(0,3)	0 6 2	748(0,2)
7 0 0	1190(0,2)	0 7 2	274(0,3)
8 0 0	17326(0,2)	0 8 2	5902(0,2)
9 0 0	262(0,6)	0 9 2	96(0,6)

5.3.1.1.Strukturrechnung in Raumgruppe $P4_2/nnm$

Wie bei der Strukturanalyse des $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ konnten auch hier durch Fourier- und Differenzfouriersynthesen die Punktlagen 2(a) für Ti und 2(b) für N festgelegt werden. Bereits nach wenigen Verfeinerungszyclen, wobei alle Lageparameter, der Skalenfaktor, die Lagebesetzungszahlen des N und Ti und die isotropen Temperaturfaktoren successive verfeinert wurden, konnte ein R-Wert von 0,112 ermittelt werden. Die Verfeinerung der anisotropen Temperaturfaktoren für die Metallatome ergab dann das endgültige Modell.

Auch in diesem Fall wurde versucht auf die Punktlage 4(c) bzw. die in der Umgebung von 4(c) befindlichen Punktlagen 8(i) und 8(h) Elektronendichte sowohl in Differenzfourier- als auch in Fouriersynthesen nachzuweisen. Es konnten keine Peakhöhen ermittelt werden und auch Least-Squares-Verfahren führten nur zu einer vernachlässigbaren Besetzung der Punktlage 8(i) mit Boratomen.

Bei dieser Phase wurde ebenfalls die Richtigkeit des aufgestellten Modells bezüglich der Punktlage 2(b) überprüft. Die Besetzung dieser Punktlage mit Bor führt bei voller Besetzung zu einem schlechteren R-Wert. Eine Freigabe der Lagebesetzungszahl ergibt eine Überbesetzung mit Bor von 2,47 Atomen auf 2(b). Ein Einbau von C auf 2(b) konnte auf Grund analytischer Ergebnisse

und der sauberen Versuchsführung ausgeschlossen werden. Ein Versuch auf die Punktlage 2(b) gleichzeitig Bor und Stickstoff zu voller Besetzung gekoppelt zu legen führte zu einem deutlich schlechteren R-Wert von 0,1096. Außerdem ergab sich nur eine geringe Besetzung mit Stickstoff, was eindeutig den Analysenwerten widersprach.

Für das endgültige Strukturmodell mit den in Tabelle 23 aufgeführten Daten ergaben sich dann folgende Werte:

R=0,0876 RW=0,0833 RG=0,0844

Anisotrope Temperaturfaktoren (Tabelle 24) für alle Atome in der Elementarzelle führten nur zu einer geringen Verbesserung der R-Werte:

R=0,0841 RW=0,079 RG=0,0812

Tabelle 23 Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle. Lagebesetzungszahl = k. Temperaturfaktor = B.

Atom	Pkt-lage	x	y	z	k	B
B(1)	16 n	0,3244 (6)	0,0866 (6)	0,4028 (11)	1,0000	2,27 (9)
B(2)	16 n	0,2332 (6)	0,0848 (6)	0,0883 (10)	1,0000	2,30 (10)
B(3)	8 m	0,1246 (6)	0,1246 (6)	0,3718 (14)	0,5000	1,93 (13)
B(4)	8 m	0,2443 (6)	0,2443 (6)	0,5883 (13)	0,5000	2,08 (13)
N	2 b	0,0000	0,0000	0,0000	0,0915 (31)	1,27 (43)
Ti	2 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0765 (10)	-

anisotrope Temperaturfaktoren für Ti: B_{11} = 1,88(15)
B_{33} = 7,03(33)

Tabelle 24 Anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atomlagen der Phase $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
B(1)	2,61(16)	2,61(16)	1,72(21)	0,0	0,0	0,0
B(2)	2,40(16)	2,40(16)	2,12(24)	0,0	0,0	0,0
B(3)	2,20(21)	2,20(21)	1,44(28)	0,0	0,0	0,0
B(4)	2,27(21)	2,27(21)	1,69(34)	0,0	0,0	0,0
N	1,18(43)	1,18(43)	1,60(60)	0,0	0,0	0,0
Ti	1,86(14)	1,86(14)	7,03(32)	0,0	0,0	0,0

5.3.1.2.Strukturrechnung in Raumgruppe $P\bar{4}2m$

Nach der Bestimmung des Strukturmodells der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ wurde wegen der genannten Verletzungen der Auslöschungsbedingungen in dieser Raumgruppe das Strukturmodell auch in der maximalen und zellengleichen Untergruppe von $P4_2/nnm$ der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ durchgeführt.

Diese Raumgruppe gehört zu acht Untergruppen von $P4_2/nnm$ ohne Auslöschungen. Unter der Annahme, daß der Strukturvorschlag in Raumgruppe $P4_2/nnm$, der auf der grundsätzlichen Ikosaederaufstellung von Hoard (60) beruht, das Ikosaedergerüst richtig wiedergibt, gleiben von den acht Raumgruppen nur zwei übrig ($P\bar{4}2m$,$P\bar{4}$), in die das Ikosaedergerüst aufgeteilt werden kann (133). Eine Unterscheidung dieser zwei Raumgruppen untereinander ist theoretisch durch die Intensitäten der Reflexe (hkl) und ($\bar{h}$kl) möglich wegen folgender Beziehungen:

$P\bar{4}2m$: $/F(hkl)/= /F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/=/F(\bar{h}kl)/=/F(h\bar{k}l)/=/F(hk\bar{l})/$

$P\bar{4}$: $/F(hkl)/=/F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})/=/F(hk\bar{l})/\neq/F(\bar{h}kl)/$

$/F(\bar{h}kl)/=/F(h\bar{k}l)/$

Die Überprüfung der Intensitäten der beiden Raumgruppen ergab keine signifikanten Unterschiede. In die Strukturrechnung in $P\bar{4}2m$ gingen sowohl die Strukturamplituden F(hkl) und F($\bar{h}$kl) ein. Es ergaben sich auch hier (siehe Kapitel 11.1.3.) kaum Unterschiede. Damit erschien eine Strukturrechnung in der niedriger symmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}$ nicht sinnvoll.

Zwischen den Raumgruppen $P4_2/nnm$ und $P\bar{4}2m$ bestehen bezüglich der hier interessierenden Punktlagen die in der Tabelle 25 aufgeführten Beziehungen.

Den Ausgangspunkt für die Verfeinerungen in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ bildete das in Kapitel 5.3.1.1. ermittelte Strukturmodell. Die Atomlagen wurden nach der in Tabelle 25 angegebenen Weise für die Raumgruppe $P\bar{4}2m$ aus dem Atomlagen in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ aufgespalten. Dieses Modell , gerechnet in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$, führte sofort zu einem konventionellen R-Wert von 0,138, wobei natürlich alle Strukturfaktoren der in $P4_2/nnm$ symmetrieverbotenen Reflexe zu null kalkuliert wurden.

Im weiteren wurden dann bei Least-Squares-Rechnungen folgende Parameter verfeinert:
Skalenfaktor, Koordinaten der Ikosaederatome B(10) bis B(80), die isotropen Temperaturfaktoren der Atome B(10) bis B(80),N(1),N(2) und die Besetzungszahlen der Nichtikosaederatome. Auch hier zeigten Differenzfouriersynthesen eine Anisotropie der Temperaturfaktoren der Metallatome an, so daß für Ti(1) und Ti(2) anisotrope Temperaturfaktoren gerechnet wurden. Auf diese Weise konnten bei den Ausgleichsrechnungen mit 367 Reflexen die R-Werte:

R=0,0947 RW=0,0922 RG=0,0933

ermittelt werden.

Von Interesse war die Frage, ob sich unterschiedliche Besetzungszahlen der Punktlagen 1(a) und 1(b) bzw. 1(c) und 1(d) ergeben würden. Unterschiedliche Besetzungen dieser Punktlagen könnten die Symmetrieerniedrigung von $P4_2/nnm$ auf $P\bar{4}2m$ erklären. Dieser Fall trat bei einem Aluminiumderivat des I-tetragonalen Bors der Zusammensetzung $B_{50}B_{1,49}Al_{0,33}$ auf, wo die Aluminiumatome nur die Punktlage 1(a) (0,0,0) der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ mit einer leichten Verschiebung in z-Richtung (0,0,0,06) besetzten. Die Punktlage 1(b) blieb bei diesem Aluminiumborid leer (46). Bei der hier gerechneten Struktur (B-N-Ti-Phase) ergaben sich ähnlich wie beim $B_{48}B_2N_2$ (133) bezüglich der Stickstoffatome in den Atomlagen 1(c) und 1(d) kaum unterschiedliche Besetzungszahlen sowohl der Titanatome auf 1(a) und 1(b) als auch der Stickstoffatome auf 1(c) und 1(d).

Die Differenzfouriersynthese auf Basis des letzten Laufs zeigte jedoch noch Peakhöhen in der Nähe der Punktlagen 2(e) und 2(f).

Hier befinden sich die kleinen tetraedrischen Lücken im I-tetragonalen Borgitter (siehe Abbildung 9: Punktlage 4(c) in der Hoard'schen Aufstellung in $P4_2/nnm$). Die Elektronendichten waren auf die Punktlagen 4(i) und 4(j) wie beim $B_{48}B_2N_2$ lokalisiert. Auf der Punktlage 4(m), die sich aus einer Verschiebung der z-Koordinate der Atomlagen 2(e) und 2(f) ergibt, konnte aber im Gegensatz zum $B_{48}B_2N_2$ weder bei Differenzfouriersynthesen noch bei Verfeinerungen eine Elektronendichte nachgewiesen werden.

Least-Squares-Verfahren bei Besetzung der Punktlagen 4(i) und 4(j) mit Bor und Freigabe der x-Koordinaten und Besetzungszahlen mit auf B=1 fixierten Temperaturfaktoren führten dann zum endgultigen Strukturmodell (siehe Tabelle 26) mit den R-Werten

R=0,0915 RW=0,0881 RG=0,0895

Hier fällt auf, daß die Punktlage 4(j) bevorzugt besetzt wird. Die Besetzung dieser Lücken ist deutlich von der im Strukturvorschlag in $P4_2/nnm$ verschieden. Die Strukturanalyse in der Raumgruppe $P4_2/nnm$ ergab namlich nur eine sehr geringe Besetzung der Lücke mit Bor (Lagebesetzung: 0,0114 ESD: 0,0074) die sich kaum auf den R-Wert auswirkte und im angegebenen Modell vernachlässigt werden mußte (R=0,0864 RW=0,0823 gegenüber R=0,0869 und RW= 0,0811).

Bei der Überprüfung der Punktlage 2(b) ergaben sich ähnliche Verhältnisse wie in der Strukturrechnung in der Raumgruppe $P4_2/nnm$. Auch getrennte Besetzungen der Punktlagen 1(c) und 1(d) mit Bor auf 1(c) oder 1(d) und Stickstoff auf 1(d) bzw. 1(c) führten zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.

Auf Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atomlagen des Strukturmodells wurde wegen der dann zu großen Anzahl zu bestimmender Parameter verzichtet.

Der Vergleich der R-Werte in beiden Strukturvorschlägen zeigt, daß die R-Werte des Strukturvorschlags in $P4_2/nnm$ etwas besser liegen. Der Unterschied ist jedoch so gering, daß von den R-Werten her keine Entscheidung über die Richtigkeit eines der beiden Strukturvorschläge getroffen werden kann.

Tabelle 25 Punktlagen und Koordinaten des Strukturvorschlags für die I-tetragonale Bor-Stickstoff-Titan-Phase in den Raumgruppen $P4_2/nnm$ und $P\bar{4}2m$.

Raumgruppen						
$P4_2/nnm$			$P\bar{4}2m$			
Ikosaeder-atome	Punkt-lagen		Ikosaeder-atome	Punkt-lagen		
B(1)	16	n	xyz	B(1)	8	o	xyz
				B(2)	8	o	x+1/2 y+1/2 1/2-z
B(2)	16	n	xyz	B(3)	8	o	xyz
				B(4)	8	o	x+1/2 y+1/2 1/2-z
B(3)	8	m	xxz	B(5)	4	n	xxz
				B(6)	4	n	x+1/2 x+1/2 1/2-z
B(4)	8	m	xxz	B(7)	4	n	xxz
				B(8)	4	n	x+1/2 x+1/2 1/2-z
Nichtikosa-ederatome				Nichtikosa-ederatome			
Ti(1)	2	a	000	Ti(2)	1	a	000
				Ti(1)	1	b	1/2 1/2 1/2
N(1)	2	b	00 1/2	N(2)	1	c	00 1/2
				N(1)	1	d	1/2 1/2 0
B(5)	8	i	x00	B(9)	4	i	x00
				B(10)	4	j	x+1/2 1/2 1/2
B(6)	8	h	0 1/2 z	B(11)	4	m	0 1/2 z
				B(12)	4	m	0 1/2 1/2+z

Tabelle 26 Endgültige Parameter der Phase $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ gerechnet in der Raumgruppe P42m mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle. Lagebesetzungszahl = k. Temperaturfaktor = B.

Atom	Punkt-lage	x	y	z	k	B
B(1)	8 o	0,3370 (8)	0,0903 (8)	0,4034 (18)	1,0000	2,48 (14)
B(2)	8 o	0,8105 (8)	0,5872 (7)	0,1029 (16)	1,0000	2,35 (14)
B(3)	8 o	0,2515 (7)	0,0819 (7)	0,0740 (16)	1,0000	2,53 (14)
B(4)	8 o	0,7385 (7)	0,5864 (7)	0,3988 (16)	1,0000	2,72 (14)
B(5)	4 n	0,1215 (8)	0,1215 (8)	0,3663 (23)	0,5000	2,50 (23)
B(6)	4 n	0,6279 (8)	0,6279 (8)	0,1154 (22)	0,5000	2,07 (20)
B(7)	4 n	0,2510 (7)	0,2510 (7)	0,5819 (23)	0,5000	2,83 (24)
B(8)	4 n	0,7595 (7)	0,7595 (7)	0,9051 (19)	0,5000	1,72 (18)
B(9)	4 j	0,0817 (142)	0,5000	0,5000	0,0381 (101)	1,00
B(10)	4 i	0,4243 (265)	0,0000	0,0000	0,0191 (106)	1,00
N(1)	1 d	0,5000	0,5000	0,0000	0,0834 (51)	2,18 (59)
N(2)	1 c	0,0000	0,0000	0,5000	0,0783 (32)	0,47 (28)
Ti(1)	1 b	0,5000	0,5000	0,5000	0,0795 (16)	-
Ti(2)	1 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0790 (14)	-

anisotrope Temperaturfaktoren für Ti(1) : B_{11}=2,76(24)
B_{33}=10,30(67)
" " " Ti(2) : B_{11}=1,77(20)
B_{33}=6,25(43)

5.3.2. Strukturbeschreibung der Phase $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ bzw. $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$

Die Struktur der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase wurde in zwei verschiedenen Raumgruppen ($P4_2/nnm$ und $P\bar{4}2m$) bestimmt. Als wesentlicher Unterschied ergab sich eine merkliche Elektronendichte bei der Strukturrechnung in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ auf den Punktlagen 4(i) und 4(j) gegenüber der Strukturbestimmung in der Raumgruppe $P4_2/nnm$. Hier konnte auf der entsprechenden Punktlage 8(i) keine wesentliche Elektronendichte nachgewiesen werden. Kleine Diskrepanzen traten auch in der statistischen Besetzunn der Fremdatompunktlagen auf. Die Punktlage 2(a) ist zu 61% mit Titan gegenüber 1(a) und 1(b) mit jeweils 63% besetzt. Ein größerer Unterschied tritt bei der Besetzung der Punktlage 2(b) mit Stickstoff auf: 2(b) ($P4_2/nnm$) 73% N gegenüber 1(c) 63% N und 1(d) 67% N ($P\bar{4}2m$). Die Struktur kann gleich den anderen bisher beschriebenen Strukturen $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und $B_{48}C_2V_{1,29}$ betrachtet werden. Das herausragende Strukturmerknal der eindimensionalen linearen Ti-N-Ti-N-Ketten parallel zur c-Achse bleibt auch hier erhalten.

Die Tabellen 27 bis 31 sollen die beiden Strukturmodelle miteinander vergleichen. Beschrieben werden Ikosaeder, Polyeder um Ti und Stickstoff sowie die Umgebung der statistisch verteilten Boratome. Die Abbildung 33 zeigt einen Ikosaeder mit vollständiger Koordination für jedes Ikosaederatom nach dem Strukturvorschlag in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$. Die Nummerierung der Boratome erfolgt in Anlehnung an Abbildung 25. Durch die Aufspaltung der Punktlagen nach Tabelle 25 ergeben sich die neuen Nummern. Zu den Boratomen auf den Punktlagen 4(i) und 4(j) sind zur besseren Unterscheidung Bindungsstriche gegenüber den sonst verwendeten Stabbindungen gezeichnet. Die Abbildung 33a zeigt die Elementarzelle der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Vanadium-Phase nach dem Strukturvorschlag in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$. Die interessierenden speziellen Punktlagen sind eingezeichnet.

Es stellte sich heraus, daß im Strukturvorschlag in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ die einzelnen Bindungslängen der höhersymmetrischen Struktur aufspalten, wobei sich dann häufig deutliche Unterschiede in den Abständen ergeben: Bindung 10-20 (4x): 1,787 Å in 20-40

(2x): 1,631 Å und 10-30 (2x): 1,914 Å (Unterschied 0,283 Å)! Das Verhalten ähnelt dem $B_{48}B_2N_2$ (133). Die mittleren intraikosaedrischen Bor-Bor-Bindungslängen mit 1,801 Å für den Strukturvorschlag in $P4_2/nnm$ und 1,798 Å für den Vorschlag in $P\bar{4}2m$ liegen im üblichen Rahmen (z.B. $B_{48}B_2N_2$:1,801 Å). Die größten Abweichungen vom Mittelwert sind im höhersymmetrischen Ikosaeder mit 0,105 Å deutlich geringer als die des niedrigersymmetrischen Strukturvorschlags mit 0,151 Å.

Im weiteren fällt auf, daß durch die Symmetrieerniedrigung in Raumgruppe $P\bar{4}2m$ die Fremdatome der Punktlagen 1(a) und 1(b) bzw. 1(c) und 1(d) in den Bindungslängen und -winkeln verschiedene Koordinationspolyeder erhalten (siehe Abb.33a). Titan auf 1(a) ist z.B. nur von Boratomen der Borpunktlagen 3 und 5 und den Stickstoffatomen auf der Punktlage 1(c) umgeben; Titan auf 1(b) dagegen von Boratomen auf den Punktlagen 4 und 6 und den Stickstoffatomen auf 1(d). Die Strukturrechnung weist jedoch auf nur geringe Unterschiede in der Besetzung der beiden N-Ti-N-Ti-Ketten hin, obwohl die unterschiedliche Umgebung der Ketten durch eine unterschiedliche elektronische Struktur in den Ketten hervorgerufen sein müßte. Im allgemeinen sind die Bindungen der Kette mit den Punktlagen 1(a) und 1(c) kürzer als die von Ti und N auf 1(b) und 1(d) ausgehenden Bindungen. Befremdlich wirkt in diesem Fall die kurze B50-N2-Bindung mit 1,658 Å gegenüber der B60-N1-Bindung mit 1,697 Å. Die Lücke 1(d), auf der N1 liegt, enthält etwas mehr Stickstoff als 1(c), was im Gegensatz zum Resultat zu einer kürzeren B60-N1-Bindung führen sollte, da Bor-Stickstoff-Bindungen kürzer als Bor-Bor-Bindungen sein müßten.

Die Tabelle 31 beschreibt die Koordinationspolyeder um die Boratome 9 auf der Punktlage 4(j) und 10 auf 4(i). Die Punktlage 4(j) ist um 0,714 Å aus der Idealllage 2(f) und die Punktlage 4(i) um 0,667 Å aus der Ideallage 2(e) verschoben. Die Boratome in 4(j) sind an 2 Ikosaederboratome der Atomlage 1 und 2 der Atomlage 4 gebunden. Auffällig ist hier die extrem kurze Bor-Bor-Bindung 90-10 mit 1,519 Å. Außerdem befindet sich im Abstand von 1,439 Å eine weitere Lücke der Punktlage 4(j). Es ist anzunehmen, daß in einer Elementarzelle nicht die beiden Lücken 4(j) infolge des geringen Abstands gleichzeitg besetzt sind; auf Grund der geringen statistischen Besetzung dieser Punktlage wäre es auch

unwahrscheinlich. Die Punktlage 4(i) kann auf dieselbe Weise beschrieben werden. Infolge der großen Standardabweichungen erübrigt sich ein weiteres Eigehen auf die Bindungslängen und -winkel.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verfeinerungen des $B_{48}B_xN_yTi_z$ ($P4_2/nnm$: x=0;y=1,46;z=1,22; $P\bar{4}2m$: x=0,46;y=1,3; z=1,27) in den Raumgruppen $P4_2/nnm$ und $P\bar{4}2m$ zu ähnlichen Strukturmodellen führen. Die Symmetrieerniedrigung in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ bewirkt eine Aufspaltung der Punktlagen der Raumgruppe $P4_2/nnm$, die im Modell zu einer veränderten Lokalisierung der Boratome führt, obwohl die R-Werte in beiden Raumgruppen nur geringe Unterschiede zeigen. Bor wird wegen seiner geringen Außenelektronenzahl (5e) vom Röntgenstrahl nur unscharf gesehen und kann in einer Röntgenstrukturanalyse daher nicht so gut lokalisiert werden als schwerere Atome. Aus den Bindungslängen Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung oder die Bindungsordnung nach Pauling (140) zu ziehen erscheint daher problematisch. Endgültigen Aufschluß kann nur eine Strukturuntersuchung mittels der Neutronenbeugung bringen.

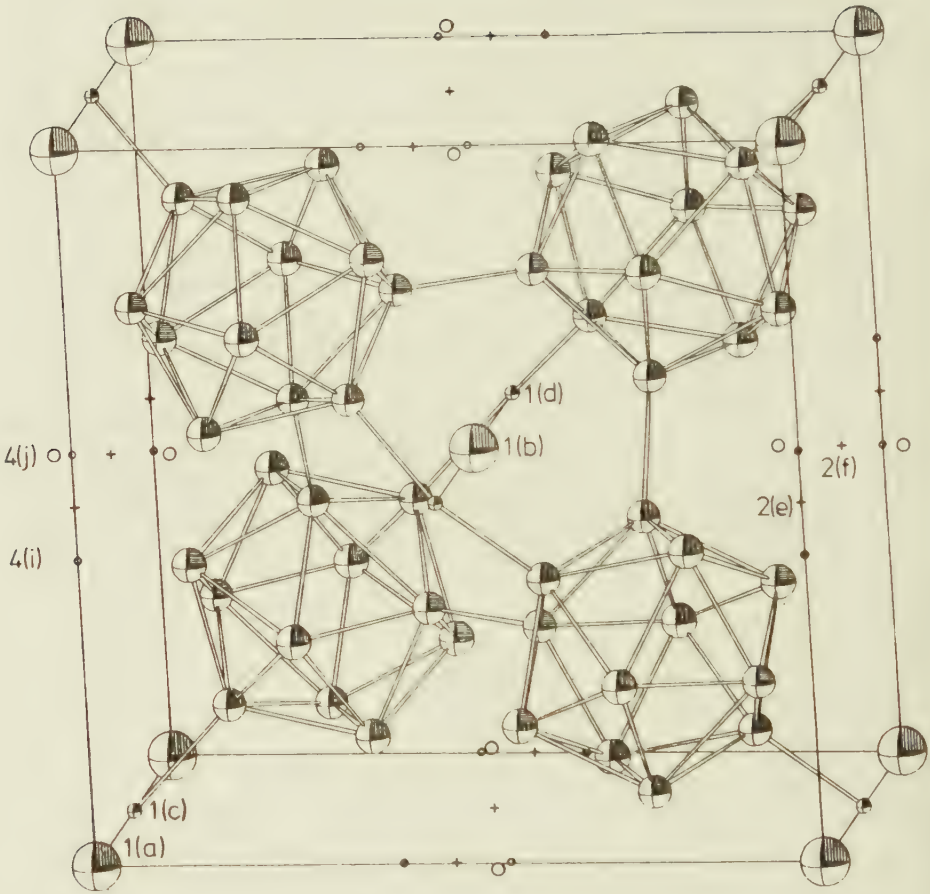


Abb.33a Elementarzelle des $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$.

Große Kugeln = Ti

Mittlere Kugeln = B

Kleine Kugeln = N

O Bor auf 4(j)

o Bor auf 4(i)

+ Punktlagen 2(e) und 2(f)

Die speziellen Punktlagen der Nichtikosaederatome in der Raumgruppe $P\bar{4}2m$ sind eingezeichnet.

Abb.33 B_{12}-Ikosaeder des $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ in räumlicher Darstellung mit dem vollständigen Koordinationspolyeder für jedes Ikosaederatom. Die Boratome sind nummeriert: 1.Ziffer: Punktlage; 2.Ziffer: fortlaufende Nummer des n-ten Atoms.

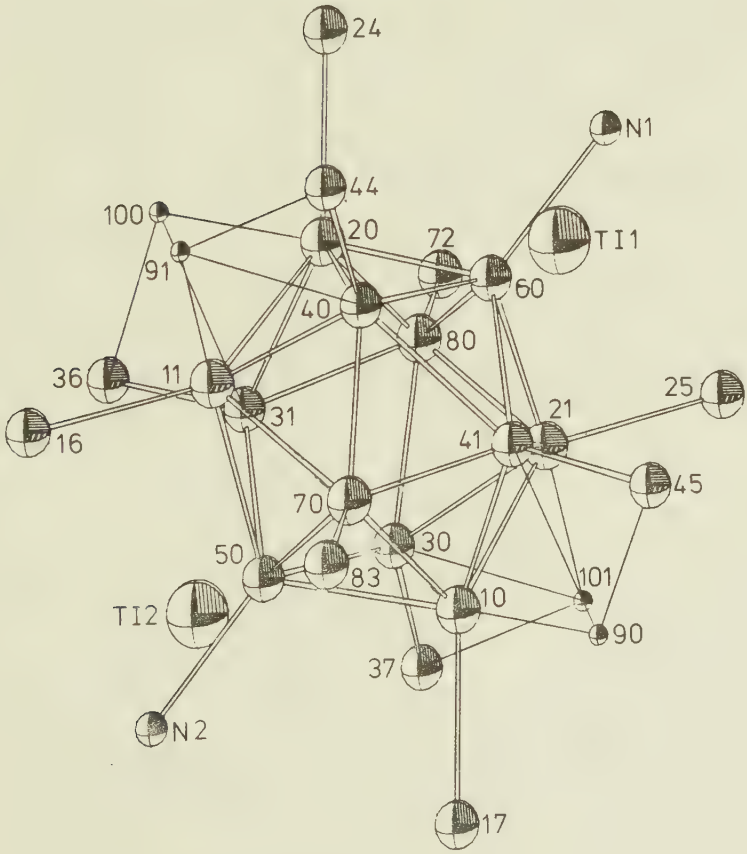


Tabelle 27 Die intra- und interikosaedrischen Bor-Bor-Bindungen mit Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte Stelle für $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ ($P4_2/nnm$) bzw. $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ ($P\bar{4}2m$). Die Nummerierung der Boratome folgt der Abbildung 25 ($P4_2/nnm$) und 33 ($P\bar{4}2m$). Häufigkeit = H.

Atome	Abstand (Å) $P4_2/nnm$	H	Atome	Abstand (Å) $P\bar{4}2m$	H
10-12	1,906(12)	2	10 -21	1,880(13)	2
10-22	1,777(9)	4	10-41	1,651(10)	2
			20-31	1,862(10)	2
10-20	1,787(9)	4	20-40	1,631(11)	2
			10-30	1,914(11)	2
10-30	1,797(8)	4	20-60	1,648(8)	2
			10-50	1,927(8)	2
10-40	1,820(8)	4	10-70	1,843(10)	2
			20-80	1,788(9)	2
20-21	1,848(12)	2	30-31	1,862(12)	1
			40-41	1,894(12)	1
20-30	1,763(9)	4	30-50	1,806(12)	2
			40-60	1,775(11)	2
20-41	1,763(9)	4	30-80	1,809(9)	2
			40-70	1,709(9)	2
30-40	1,852(12)	2	50-70	1,949(13)	1
			80-60	1,752(12)	1
interikosaedrische Abstände					
10-14	1,817(12)	4	10-17	1,869(14)	2
			20-24	1,859(13)	2
20-24	1,741(12)	4	30-37	1,627(13)	2
			40-44	1,836(13)	2
40-42	1,648(16)	2	70-81	1,645(17)	2

Tabelle 28 Die Abweichungen der Bindungsrichtungen der interikosaedrischen Bindungen von den fünfzähligen Achsen (Normalen) für $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ ($P4_2/nnm$) bzw. $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ ($P\bar{4}2m$): Nummerierung der Boratome siehe Abbildung 25 bis 33.

Bindung	Normale	Abweichung (°) $P4_2/nnm$	Bindung	Normale	Abweichung (°) $P\bar{4}2m$
10-14	10-13	22,2	10-17	10-20	22,1
			20-24	20-10	22,6
20-24	20-23	5,5	30-37	30-40	4,2
			40-44	40-30	6,2
30-N	30-31	0,0	50-N2	50-60	0,0
			60-N1	60-50	2,4
40-42	40-41	7,4	70-83	70-80	6,0

Tabelle 29 Beschreibung der Punktlage 2(a). Indizierung der Boratome für $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ ($P4_2/nnm$) siehe Abbildung 27.
Für $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ ($P\bar{4}2m$) muß bei Ti1 und Ti2 die erste Stelle der Bornummer umindiziert werden: Ti1: 2-4;3-6; Ti2:2-3;2-5.

Atome	Abstand in Å $P4_2/nnm$	$P\bar{4}2m$ Ti1(0,5;0,5;0,5) 1(b)	$P\bar{4}2m$ Ti2(0;0;0) 1(a)
Ti-20	2,230(6)	2,292(6)	2,194(6)
Ti-30	2,444(8)	2,520(10)	2,397(10)
Ti-N	2,538(0)	2,538(0)	2,538(0)
wichtigste Winkel in (°) am zentralen Titanatom			
20-Ti-21	49,0(1)	47,2(3)	50,2(1)
20-Ti-29	92,3(1)	92,9(1)	91,7(1)
20-Ti-24	46,0(3)	48,8(1)	43,5(1)
20-Ti-30	44,0(2)	46,1(3)	43,0(3)

Fortsetzung Tabelle 29:

Atome	$P4_2/nnm$	$P\bar{4}2m$ Ti1(0,5;0,5;0,5) 1(b)	$P\bar{4}2m$ Ti2(0;0;0) 1(a)
30-Ti-33	78,9(3)	78,4(3)	78,2(3)
N1-Ti-20	78,4(2)	77,1(2) N 1(d)	80,1(2) N 1(c)
N2-Ti-30	39,4(2)	39,2(2) "	39,1(3) "
Winkel in (°),die den gewellten Ring beschreiben			
Ti-20-21	65,5(3)	65,6(3)	64,9(3)
Ti-20-24	67,0(3)	66,4(3)	68,3(3)
21-20-24	127,3(3)	125,9(3)	128,8(3)

Tabelle 30 Koordinationspolyeder um N auf 2(b) ($P4_2/nnm$) bzw. 1(c) und 1(d). Indizierung der Boratome wie in Abbildung 28. Umindizierung der Boratome N1 auf 1(d):3-5; für N2 auf 1(d):3-6. Standardabweichungen in Klammern. bezogen auf die letzte Stelle.

Atome	Abstände in Å $P4_2/nnm$	$P\bar{4}2m$ N2 1(c)	$P\bar{4}2m$ N1 1(d)
30-N	1,683(8)	1,658(10)	1,697(10)
N-Ti	2,538(0)	2,538(0)	2,538(0)
Winkel in (°)			
30-N-33	134,5(6)	131,7(7)	139,6(7)
30-N-35	98,6(2)	99,6(3)	96,8(2)
Ti-30-N	73,3(3)	75,0(4)	71,0(3)
Ti-N-30	67,3(3)	65,8(4)	69,8(4)

Tabelle 31 Koordinationspolyeder um die statistisch verteilten Boratome B9 auf 4(j) und B10 auf 4(i) des $(B_{12})_4$-$B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ ($P\bar{4}2m$). Indizierung der Boratome wie in Abbildung 33. Standarbabweichungen bezogen auf die letzte Stelle in Klammern. Häufigkeit = H.

Punktlage 4(j)			Punktlage 4(i)		
Atome	Abstand in Å	H	Atome	Abstand in Å	H
90-10	1,519(121)	2	100-20	1,752(202)	2
90-41	1,830(121)	2	100-31	1,883(202)	2
90-90'	1,439(241)	1	100-100'	1,332(448)	1
	Winkel in (°)			Winkel in (°)	
10-90-10'	174	1	20-100-20'	173	1
10-90-45	116	2	20-100-36	112	2
10-90-41	58	2	20-100-31	62	2
41-90-45	60	1	31-100-36	51	1

Abweichungen der Bindungsrichtungen von den fünfzähligen Achsen

Bindung	Normale	Abweichung in (°)
90-10	10-20	57,6
100-20	20-10	57,7

5.4. Vergleich und Diskussion der Strukturmodelle

Die gerechneten Strukturmodelle der I-tetragonalen ternären Boride zeigten große Ähnlichkeit untereinander. So besetzten in jeder Struktur die Metallatome die Punktlage 2(a) der Raumgruppe $P4_2/nnm$ mit den Positionen (0,0,0) und (1/2,1/2,1/2) und die Nichtmetallfremdatome die Positionen (0,0,1/2) und (1/2,1/2,0) (Punktlage 2(b)). Dies ergab in jedem Fall eindimensionale alternierende Metall-Nichtmetall-Ketten in Richtung der c-Achse. 48 Boratome bildeten vier verzerrte B_{12}-Ikosaeder, zentriert in der Punktlage 4(e), was mit der Kristallstruktur von Hoard et al (60) übereinstimmt. Die Ikosaeder sind in den ternären Strukturen eindeutig regelmäßiger aufgebaut als in den binären I-tetragonalen Metallboriden. Sie sind jedoch etwas stärker verzerrt als die Ikosaeder der Nichtmetallboride $B_{50}N_2$ und $B_{50}C_2$ (133) (siehe Tabelle 33).

Bei den untersuchten Kristallen wurde eine zum Teil beträchtliche Gitteraufweitung gegenüber den vergleichbaren binären I-tetragonalen Boriden beobachtet. Die Tabelle 32 zeigt die Gitterparameter nebst Raumgruppen und Literaturangaben der bisher dargestellten I-tetragonalen Boride im Vergleich zu den Kristallen, an denen in vorliegender Arbeit eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Im besonderen vergrößert sich die a-Achse der Nichtmetallboride $B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$ bei zunehmendem Metalleinbau, während sich die c-Achse eher verkürzt. Die Vergrößerung der a-Achse kann neben der geringfügigen Aufweitung des Hohlraums um die Lücke 2(a) auch durch eine allgemeine Verlängerung der interikosaedrischen Bindungen gedeutet werden. Im besonderen sind die interikosaedrischen Abstände 20-24 und 30-2(b) (Tabelle 34) bei den ternären Boriden gegenüber dem $B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$ verlängert, wogegen sich der mittlere intraikosaedrische Bindungsabstand kaum ändert. Die Tabelle 33 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die relativ kurze a-Achse der binären Metallboride $B_{50}Ti_{1,87}$ und $B_{50}V_{1,53}$ dürfte von den kurzen interikosaedrischen Bindungen der Ikosaederboratome der Atomlage 1, herrühren ($B_{50}Ti_{1,87}$:1,750 Å; $B_{50}C_2$:1,867 Å; $B_{48}C_2Ti_{1,86}$:1,816 Å). Auf Grund der größten Abweichung von den fünfzähligen Achsen sollte diese interikosaedrische Bindung die längste sein. Eine Begründung für diesen kurzen Ab-

Tabelle 32 Borreiche Boride mit I-tetragonaler Struktur

Borid	a Å	c Å	Raumgruppe	Literatur
I-tetr.Bor	8,75	5,06	$P4_2/nnm$	60
$B_{12}Be$	8,75	5,06	$P4_2/nnm$	64
$(B_{12})_4Be_{1,6}Al_{2,4}$	8,75	5,06	$P4_2/nnm$	67
$B_{24,2}Be_{0,8}Al$	8,82	5,08	$P4_2/nnm$	68
$(B_{12})_4B_2C_2$	8,722	5,08	$P4_2/nnm$	56 /92
$(B_{12})_4B_2N_2$	8,646	5,127	$P4_2/nnm$	56 /92
			$P\bar{4}2m$	70 /133
$(B_{12})_4B_{3,49}Al_{0,63}$	8,808	5,061	$P\bar{4}2m$	46
$B_{25}Ni$	8,986	5;078	$P4_2/nnm$	62
$B_{25}Zn$	9,006	5,062	$P4_2/nnm$	63
$(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$	8,830	5,072	$P4_2/nnm$	109
$(B_{12})_4B_2V_{1,53}$	8,824	5,072	$P4_2/nnm$	121
$(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$	8,876	5,062	$P4_2/nnm$	diese Arbeit
$(B_{12})_4C_2V_{1,29}$	8,857	5,070	$P4_2/nnm$	
$(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$	8,805	5,077	$P4_2/nnm$	
$(B_{12})_4N_{1,3}Ti_{1,27}B_{0,46}$			$P\bar{4}2m$	

stand konnte leider nicht gegeben werden (69). Der Einbau von Vanadium in das I-tetragonale Borcarbid scheint zu einer besonderen Stabilisierung der Borikosaeder unter deutlicher Abschwächung der interikosaedrischen Bindungen zu führen.

Von Interesse ist auch eine nähere Betrachtung der Abstände um die alternierenden Metall-Nichtmetall-Ketten. Die Metallatome sind von den Boratomen der Ikosaederpunktlagen 2 und 3 und den Nichtmetallen auf 2(b) umgeben. Das Nichtmetallatom steht außerdem in Bindungsbeziehung zu den Ikosaederboratomen der Atomlage 3. Die Tabelle 34 verdeutlicht, daß durch den Einbau von Metallatomen auf 2(a) die Bindungsverhältnisse des $B_{50}C_2$ bzw. $B_{50}N_2$ mehr oder weniger stark verändert werden. In der Regel bewegen sich die erhaltenen Bindungslängen, das gilt auch für die meisten intra- und interikosaedrischen Bindungen, zwischen den Abständen des $B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$ und den Metallboriden $B_{50}Ti_{1,87}$ und $B_{50}V_{1,53}$. Eine Ausnahme bilden die Bindungen von den Boratomen 3 zur verzerrt tetraedrisch koordinierten Punktlage 2(b). Hier beträgt die Aufweitung der Bindung gegenüber den Nichtmetallboriden 0,074 Å für das $B_{48}C_2Ti_{1,86}$; 0,067 Å für $B_{48}C_2V_{1,29}$ und 0,079 Å für $B_{48}N_{1,46}Ti_{1,24}$. Diese Aufweitung übersteigt die Bindungsverlangerung, die beim Übergang der B-C(N)-Bindung zur B-B-Bindung bei den Metallboriden beobachtet wird (Tabelle 34).

Durch einen Elektronenshift vom Ti bzw. V zum Einzelboratom auf 2(b) wird das Einzelboratom nach K.Polborn (69) zum Kohlenstoffanalogon, was die hier nur geringe Aufweitung der Bindung erklären könnte. Bei den ternären Boriden ist ein Elektronenshift zum Atom auf 2(b) (Kohlenstoff oder Stickstoff) naturlich nicht mehr nötig. Die Lockerung der 30-C(N)-Bindung wird durch den Einbau von Metallatomen in 2(a) bewirkt. Die Metallatome stabilisieren die Ikosaederboratome der Atomlagen 2 und 3. Ausdruck dieser Stabilisierung ist z.B. der gegenuber dem $B_{50}C_2$ bzw. $B_{50}N_2$ verlangerte Abstand 20-21. Auffallig ist weiterhin, daß der 2(a)-30-Abstand trotz des Einbaus von Ti und V mit den Einfachbindungsradien 1,32(Ti) und 1,45(V) kaum aufgeweitet wird und außerdem der Abstand der Punktlagen 2(a) und 2(b) (halbe c-Achse) sich bei den ternären Boriden verkürzt. Die Lockerung der B-C- bzw. B-N-Bindungen wird also durch die zusätzliche Stabilisierung der Boratome 3 und der C- bzw. N-Atome durch die Metallatome ermöglicht.

Tabelle 33 Die mittleren inter- und intraikosaedrischen Bindungslängen im Vergleich zum $B_{50}Ti_{1,87}$, $B_{50}V_{1,53}$, $B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$. In Klammern sind die jeweiligen Maximal- und Minimalwerte angegeben.

Borid	mittlere interikosaedrische Bindungslängen in Å	mittlere intraikosaedrische Bindungslängen in Å
$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	1,735 (1,816-1,712)	1,809 (1,892-1,753)
$B_{48}C_2V_{1,29}$	1,755 (1,837-1,705)	1,794 (1,910-1,759)
$B_{48}N_{1,46}Ti_{1,27}$	1,722 (1,817-1,683)	1,801 (1,906-1,763)
$B_{48}B_2Ti_{1,87}$	1,715 (1,777-1,661)	1,816 (1,978-1,772)
$B_{48}B_2V_{1,53}$	1,716 (1,786-1,642)	1,814 (1,949-1,732)
$B_{48}B_2C_2$	1,714 (1,867-1,638)	1,806 (1,864-1,758)
$B_{48}B_2N_2$	1,694 (1,824-1,604)	1,801 (1,891-1,750)

Eine Kalkulation der Bindungsordnungen nach L.Pauling (141) erscheint für die vorliegenden Strukturmodelle wenig sinnvoll zu sein, obwohl Pauling (142) auf Grund einer Berechnung der Bindungsordnungen im $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ eine Entscheidung zu Gunsten einer Besetzung der Punktlage 2(b) mit Bor anstelle Kohlenstoff traf. Diese Veröffentlichung (142) war eine Reaktion auf einen Kommentar von K.Ploog (143) zur Strukturrechnung des $B_{48}B_2$-$Ti_{1,3-2,0}$ von E.Amberger und K.Polborn (109). K.Ploog führte eine Strukturrechnung des I-tetragonalen Titanborids mit Kohlenstoff auf 2(b) durch, obwohl K.Polborn (69,109) keinen Kohlenstoffgehalt bei dieser Phase nachweisen konnte.

Pauling (142) erhielt bei seiner Berechnung der Bindungsordnungen nur einen sehr geringen Elektronenshift zum Einzelboratom. Außerdem interpretierte er die große Bindungsordnung am Titan (5,5) als einen Elektronenübergang vom Borikosaeder zum Ti. Polborn (69) beobachtete jedoch in seiner Strukturrechnung die gegenteiligen Effekte. Außerdem erscheint es unwahrscheinlich, daß die Ikosaederboratome Elektronendichte an die Metallatome abgeben. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei einer Berechnung der Bin-

dungsordnungen für das ternäre $B_{48}C_2Ti_{1,86}$. Mußte auch hier eine Entscheidung über Bor oder Kohlenstoff auf 2(b) mittels der Bindungsordnungen getroffen werden, so sollte Bor die Punktlage 2(b) besetzen: Werte 2,78 (B) und 2,36 (C) bei Bindungsordnungen von 3 und 4 ohne Elektronenübergang. Dies ist aber auf Grund der Strukturrechnung mit der hohen Elektronendichte auf 2(b) von ca. 6 Elektronen, der Versuchsführung und den Analysenergebnissen unmöglich.

K.Ploog behauptete (143), daß die Titanboratome im $B_{50}Ti_{1,86}$ nur interstitielle Lücken im Gitter besetzen, ohne Bindungen zu den benachbarten Atomen einzugehen. Die vorliegenden Strukturmodelle, mit der speziellen Stabilisierung der Boratome 2 und 3 und des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffatoms durch das Metall, bestätigt jedoch L.Pauling (142), der behauptete, daß das Metall (Ti) zu den benachbarten Atomen Bindungen eingehen müsse, da die Bindungsenergie zur Stabilisierung der Kristalle benötigt wird. Dies wird durch die größere Energie einer Ti-B-Einfachbindung gegenüber Ti-Ti- und B-B-Einfachbindungen verursacht, die aus dem Elektronegativitätsunterschied zwischen Ti und B resultiert (144). Die Tabelle 34 zeigt ebenso wie die in den Kapiteln 5.1.2., 5.2.2.,5.3.3. angegebenen Tabellen der Bindungslängen und -winkel der I-tetragonalen ternären Boride, daß das über $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ gesagte auch auf die anderen beiden Strukturmodelle angewendet werden kann.

Nach der vorliegenden Arbeit bestehen also ebenso wie bei den binären I-tetragonalen Titan- und Vanadiumboriden kovalente Bindungsbeziehungen der Metallatome zu Ikosaederboratomen. Dies steht im Widerspruch zum Modell von Longuett-Higgins und Roberts (7) (siehe Kapitel 2.1.), da die Autoren nur die 12 sp-Hybridorbitale in Richtung der fünfzähligen Achsen als bindende Orbitale außerhalb des Borikosaeders zulassen. Von diesen für das I-tetragonale Bor doch zu stark vereinfachenden Modellvorstellungen muß hier abgerückt werden. Außerdem kann auch eine Stabilisierung von Boratomen in der Umgebung der tetraedrischen Lücken um 4(c), wie sie beim $B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$ (56,70,133) beobachtet wurde, auf Grund der zu großen Abweichung von den fünfzähligen Achsen (ca.55-60°) nicht erklärt werden.

Nur beim Strukturmodell des $B_{48}B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,22}$ in Raumgruppe

Tabelle 34 Bindungen, die die alternierenden Metall-Nichtmetall-Ketten im $B_{48}C_2Ti_{1,86}$, $B_{48}C_2V_{1,29}$ und $B_{48}N_{1,46}Ti_{1,22}$ beschreiben. Zum Vergleich: $B_{48}B_2Ti_{1,87}$ (69,109), $B_{48}B_2V_{1,53}$ (69,121), $B_{48}B_2C_2$ und $B_{48}B_2N_2$ (133). Nummerierung der Boratome siehe Abb.27 und 28. Me=(Ti,V) auf 2(a); C(N,B) auf 2(b)

Abstand	$B_{48}C_2Ti_{1,86}$	$B_{48}C_2V_{1,29}$	$B_{48}N_{1,46}Ti_{1,22}$	$B_{48}B_2Ti_{1,87}$	$B_{48}B_2V_{1,53}$	$B_{48}B_2C_2$	$B_{48}B_2N_2$
20-21	1,896	1,854	1,848	1,890	1,902	1,800	1,791
20-24	1,736	1,762	1,741	1,777	1,762	1,668	1,656
20-30	1,781	1,759	1,763	1,786	1,829	1,781	1,762
Me-20	2,264	2,245	2,230	2,255	2,268	2,147	2,134
Me-30	2,462	2,463	2,444	2,502	2,499	2,459	2,399
C(N,B)-30	1,712	1,705	1,683	1,670	1,642	1,638	1,604
Me-C(N,B)	2,531	2,535	2,538	2,536	2,536	2,547	2,564

$P\bar{4}2m$ konnte Elektronendichte in der tetraedrischen Lücke um die Positionen 0,1/2,0;1/2,0,0;0,1/2,1/2 und 1/2,0,1/2 festgestellt werden. 0,46 Boratome, also eine gerade noch feststellbare Elektronendichte, wurden in den Punktlagen 4(j) und 4(i) festgestellt, die im $B_{50}N_2$ (70) noch 1,86 Boratome enthalten. Die Punktlagen 4(j) und 4(i) ergeben sich aus einer Verschiebung der Punktlagen 2(f) (Positionen 1/2,0,1/2 und 0,1/2,1/2) und 2(e) (Positionen 1/2,0,0 und 0,1/2,0), in die sich die Punktlage 4(c) der Raumgruppe $P4_2/nnm$ aufspaltet, in x- und y-Richtung. Nach G. Will und Mitarbeitern (13,70) ist diese Aufspaltung in 8 Positionen (beim $B_{50}C_2$ 16 Positionen (70)) notwendig, da die große tetraedrische Lücke mit einem Durchmesser von ca. 3,4 Å nicht von einem Boratom, das vier Ikosaeder verbinden soll, in einer fixierten Position ausgefüllt werden kann. Der Vergleich dieser Struktur mit einem relativ geringen Metallgehalt (1(a) und 1(b) sind nur zu 63% von Ti besetzt) mit dem $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und auch den binären I-tetragonalen Boriden des Titans und Vanadiums (69) zeigt, daß bei zunehmender Besetzung der Positionen 0,0,0 und 1/2,1/2,-1/2 mit Metallatomen keine Elektronendichte mehr in den tetraedrischen Lücken um 4(c) nachgewiesen werden kann. Die statistisch verteilten Einzelboratome in dieser Lücke sind also zur Stabilisierung des Gitters bei successiver Besetzung der großen Hohlräume um 2(a) nicht mehr nötig.

6.Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die reproduzierbare Darstellung von bisher unbekannten ternaren Boriden mit I-tetragonaler Borstruktur. Als Darstellungsmethode diente das Verfahren der gleichzeitigen pyrolytischen Reduktion von Bortrichlorid mit einem bzw. zwei Fremdatomhalogeniden mit Wasserstoff auf einem heißen mit röntgenamorphem Bornitrid überzogenen Graphitkern. Zur Pyrolyse wurden folgende ternäre Gasgemische verwendet:

$BCl_3/CHCl_3/TiCl_4/H_2$
$BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$
$BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$ und
$BCl_3/TiCl_4/N_2/H_2$.

Das Reaktionsgeschehen, das -grob skizziert- die Reduktion der

Halogenide, Transport- und Diffusionsvorgänge, mögliche Bildung von Borclustern noch in der Gasphase, Adsorptionsvorgänge der Reaktanden an der Substratoberfläche, Kristallkeimbildung und Kristallwachstum umfaßt, ist bis heute wegen seiner Kompliziertheit weder quantitativ erklärt, noch für den einzelnen Fall voraussagbar. Eine Versuchsreihe von P.Rauh (145) mit p-Carboran p-$B_{10}C_2H_{12}$ als Bor- und Kohlenstoffquelle, bei der unter Zerstörung der angebotenen Ikosaeder immer rhomboedrisches Borcarbid gebildet wurde, zeigt, daß die Bildung von Borclustern in der Gasphase stark bezweifelt werden muß.

Auf jeden Fall ist das Wachstum der verschiedenen Bormodifikationen und der Boride bei Substrattemperaturen, die deutlich unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Phase liegen, weitgehend von der Kinetik kontrolliert. Deshalb können Phasen entstehen, die thermodynamisch nicht stabil sind.

Das Reaktionsgeschehen und damit die Art und Kristallinität der Produkte wird entscheidend von einer Reihe von Versuchsparametern beeinflußt, die sich leicht bei der Durchführung einer Pyrolyse einstellen und variieren lassen. Die wichtigsten Parameter sind die Substrattemperatur, die Zusammensetzung des pyrolysierbaren Gasgemisches, die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms und die zeitliche Dauer der Abscheidung. Aus Gründen der bequemen experimentellen Handhabung wurden als Metallhalogenide die leicht verdampfbaren, bei Raumtemperatur flüssigen Tetrachloride des Titans und Vanadiums verwendet. Schwierigkeiten dürften sich mit festen Halogeniden bei der Verdampfung ergeben, da eine über längere Zeit konstante Zusammensetzung des Pyrolysegases dann nur sehr schwer einzuhalten ist. Versuche mit $NbCl_5$ (Smp.204°C) (146) und Trichlorborazol (diese Arbeit) bestätigen dies. 2,4,6-Trichlorborazol verliert z.B. nach einiger Zeit seine Sublimierbarkeit, wie bei der Präparation der Bornitridüberzüge auf Graphit durch Sublimation des Trichlorborazols auf das heiße Graphitsubstrat im Vakuum festgestellt werden konnte.

Da von den erhaltenen Phasen Strukturuntersuchungen beabsichtigt waren, galt das Hauptaugenmerk neben der chemischen Art der Produkte. den Bedingungen für das Wachstum brauchbarer Einkristalle. Die Versuche führten besonders deutlich den Einfluß der Zusammensetzung des Gasgemischs und seiner Strömungsgeschwindig-

keit auf die Kristallinität der abgeschiedenen Produkte vor Augen. Eine zu hohe Konzentration an Gitterbausteinen wirkt sich ebenso wie eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit negativ auf die Kristallinität der Produkte aus. Das zu hohe Angebot begünstigt eine häufige Keimbildung und führt zu polykristallinen Produkten (z.B.Versuch 14). Andererseits muß die geordnete Zuführung neuer Gitterbausteine gesichert, d.h. das Angebot an Borkomponente darf z.B. durch erhöhten Stickstoffanteil (Versuche 43-46) nicht so niedrig sein, daß dadurch Störungen im Kristallwachstum hervorgerufen werden, wodurch dann polykristalline Produkte entstehen. Ein weiterer wesentlicher Faktor für gute Kristallinität der Abscheidung war die zeitliche Dauer der Pyrolyse. Erstreckt sich die Abscheidung über einen zu großen Zeitraum, dann trat an zuerst sauber gewachsenen Kristallen erneute Keimbildung auf, was zu Mehrlingskristallen (Abbildung 17) oder grobkristallinen Agglomeraten führte. Ein weiteres Kriterium für das Wachstum von Kristallen der I-tetragonalen ternären Boride scheint auch noch der Ort auf der Substratoberfläche zu sein. Bei Versuchen mit Bornitrid überzogenen Scheibchen entstanden nur am Rand des Substrats Kristalle (Ausnahme Versuch 57). Der Grund hierfür kann in einer verwirbelten Strömung des Pyrolysegases um das Scheibchen liegen oder durch einen Temperaturgradienten auf dem Scheibchen von innen nach außen bedingt sein. Einen Hinweis auf Strömungseffekte könnten die Versuche mit halbkugelförmigen Substraten geben, wo auf der gesamten Halbkugeloberfläche Kristalle aufwuchsen (Versuch 18/19). Der Einfluß erhöhter Substrattemperatur konnte nur in sehr begrenztem Rahmen untersucht werden, da wegen des engbegrenzten Keimbildungs- bzw. Wachstumsbereichs der I-tetragonalen Metallboride (69) eine successive Steigerung der Substrattemperatur nicht sinnvoll erschien.

Im einzelnen wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

1. Gemeinsame Pyrolysen von $BCl_3/CHCl_3/TiCl_4/H_2$-Gemischen bei Molverhältnissen $BCl_3:CHCl_3:TiCl_4$ von 20:1,5:1 bis 39:1,1:1 und Substrattemperaturen von 1100°-1200°C.

Bei Molverhältnissen von 30:1,1:1 bis 39:1,1:1 bildete sich nur das Gitter des I-tetragonalen Bors. Es entstand die ternäre Phase $(B_{12})_4Ti_x^{2(a)}C_y^{2(b)}B_z^{4(c)}$. Mit der molaren Zusammensetzung des

Pyrolysegases von 20:1,5:1 wuchs ein Zweiphasengemisch aus TiB_2 und der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Titan-Phase auf. Im Temperaturbereich von 1150-1170°C wurden die in Kristallinität und Fremdatomgehalt besten Abscheidungen erhalten mit Kristallen bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung von $B_{48}C_2Ti_2$.

2. Gemeinsame Pyrolysen von $BCl_3/CHCl_3/VCl_4/H_2$-Gemischen bei Molverhältnissen $BCl_3:CHCl_3:VCl_4$ von 60:1,9:1 bis 28:1:1,1 und Substrattemperaturen von 1150-1220°C.

Bei Molverhältnissen von ca. 30:1:1 bildete sich bei 1150-1170°C nur die I-tetragonale ternäre Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase. Oberhalb von 1200°C entstand ein Zwei-Phasen-System aus ternärem Borid und VB_2. Bei Tensionen des VCl_4 unter 0,9 Torr wurde kein Vanadium in die abgeschiedenen Borphasen eingebaut.

3. Gemeinsame Pyrolysen von $BCl_3/VCl_4/N_2/H_2$-Gemischen bei Molverhältnissen $N_2:BCl_3$ von 12:1 bis 72:1 und $BCl_3:VCl_4$ von 50:1 bis 22:1 und Substrattemperaturen von 1150-1400°C.

Nur bei 1150-1200°C Substrattemperatur wurde ein I-tetragonales ternäres Borid erhalten. Bei 1300 und 1400°C werden die beiden binären Phasen $B_{50}N_x$ (x=1-2) und VB_2 nebeneinander gebildet. Es war nicht möglich die ternäre Phase im für den Grad des Stickstoffeinbaus optimalen Temperaturbereich von 1400°C zu erzeugen. Das beste Ergebnis lieferte Versuch 43 bei 1150°C mit dem Molverhältnis $N_2:BCl_3:VCl_4$ von 600:50:1.

4. Gemeinsame Pyrolysen von $BCl_3/TiCl_4/N_2/H_2$-Gemischen bei Molverhältnissen von $N_2:BCl_3:TiCl_4$ von 1276:39:1 bis 537:21:1 und Substrattemperaturen von 1150-1275°C.

Bei 1150°C wuchs auch hier die ternäre Phase $(B_{12})_4Ti^{2(a)}_xN^{2(b)}_yB^{4(c)}_z$ als einzige Phase auf. Oberhalb von 1200°C Substrattemperatur wurde neben dem ternären Borid wieder das Metalldiborid gebildet.

Es konnten also vier neue I-tetragonale ternäre Boride dargestellt werden mit der allgemeinen kristallchemischen Formulierung $(B_{12})_4M^{2(a)}_xNM^{2(b)}_yB^{4(c)}_z$ (M=Ti,V; NM=C,N). Der Bildungsbereich der ternären Boride kann auf ca. 1100-1275°C festgelegt werden. Im Temperaturbereich von 1150-1200°C war die Bildung der ternären

Phasen gegenuber den binären I-tetragonalen Nichtmetallboriden eindeutig bevorzugt. Es entstanden bei geeigneter Versuchsfuhrung, d.h. bei optimaler Zusammensetzung des Pyrolysegases und niedriger Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms, in diesem Temperaturbereich ausschließlich die ternären Boride. Andere ternäre Phasen wurden nicht gebildet.

Bei allen vier ternären Phasen wurde eine große Phasenbreite beobachtet. Die Phasenbreite wurde hauptsächlich durch den stark schwankenden Metalleinbau bedingt. In der Regel war ein hoher Metallgehalt nur in isoliert stehenden Kristallen vorhanden. So bewegte sich z.B. der Metallgehalt des grob- und mikrokristallinen Materialuntergrunds beim $(B_{12})_4Ti_x^{2(a)}C_y^{2(b)}B_z^{4(c)}$ zwischen 6 und 10 Gew.% Titan bei Abscheidungen mit isoliert stehenden Kristallen bis zu 15 Gew.% Titan. Rontgenographische Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ergaben für alle ternären Produkte in etwa die gleichen Linien mit teilweise starken Abweichungen in den Intensitäten. Aus der Intensitat des Reflexes (110) bei ϑ ca. 7° konnten Ruckschlüsse auf den Titangehalt gezogen werden. Es zeigten sich außerdem auch leichte Abweichungen in den Netzebenenabständen, so daß man von einer systematischen Gitteraufweitung mit zunehmendem Metallgehalt sprechen kann. Dies machte wegen der daraus entstehenden Linienbreite eine Bestimmung der Gitterparameter der polykristallinen Produkte schwierig.

Auf Grund der Phasenbreite der abgeschiedenen Produkte sind chemische Analysen naturlich problematisch und nur bedingt aussagekräftig, da sie immer nur den Mittelwert des Gehalts eines größeren Bereichs angeben. Bezüglich der Metallgehalte konnte mit der Elektronenstrahlmikrosonde die Phasenbreite der Boride nachgewiesen werden. Die größten Schwankungen zeigten sich bei den vanadiumhaltigen Produkten. Beim $(B_{12})_4V_x^{2(a)}N_y^{2(b)}B_z^{4(c)}$ war das Material für eine Messung sogar zu uneinheitlich.

Der Gittertyp des I-tetragonalen Bors wird also unabhängig vom Metallgehalt des abgeschiedenen Produkts immer durch die Nichtmetalle Kohlenstoff und Stickstoff induziert. Grundsätzlich können dann die neuen ternären Phasen als Lösungen der Metalle Titan und Vanadium im I-tetragonalen Borcarbid $B_{48}C_2^{2(b)}B_2^{4(c)}$ bzw. Bornitrid $B_{48}N_x^{2(b)}B_2^{4(c)}$ aufgefaßt werden, wobei die Metallatome auf 2(a) Einzelboratome im Gitter auf den Plätzen um

die Punktlage 4(c) successive überflüssig machen. Die durchgeführten Einkristallstrukturuntersuchungen im Verein mit den Bestimmungen der Gitterparameter und Dichten und mit den Analysen bestätigen dies. Die Tabelle 35 gibt die kristallchemischen Zusammensetzungen, Gitterparameter, röntgenographischen und experimentellen Dichten an. Ausdrücklich muß noch einmal betont werden, daß die Formeln für die polykristallinen Produkte mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet sind.

Von den Boriden $(B_{12})_4Ti^{2(a)}_{x}C^{2(b)}_{y}B^{4(c)}_{z}$, $(B_{12})_4V^{2(a)}_{x}C^{2(b)}_{y}$-$B^{4(c)}_{z}$ und $(B_{12})_4Ti^{2(a)}_{x}N^{2(b)}_{y}B^{4(c)}_{z}$ konnten an Einkristallen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Der vanadiumhaltige Kristall war leider ein Zwillingskristall (Zwillingswinkel 36°52' um die c-Achse), dessen Reflexintensitäten mit integrierten Weißenbergaufnahmen und visueller Graukeilmessung bestimmt werden mußten. Die beiden anderen Kristalle konnten am automatischen Einkristalldiffraktometer mit CuKα-Strahlung vermessen werden. Als Raumgruppe wurde für die kohlenstoffhaltigen Phasen eindeutig $P4_2/nnm$ bestimmt. Verletzungen der Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe $P4_2/nnm$ des stickstoffhaltigen Kristalls legen hierfür die maximale und zellengleiche Untergruppe von $P4_2/nnm$, die Raumgruppe $P\bar{4}2m$ (133) nahe. Die Kristallstruktur wurde dann in beiden Raumgruppen wie auch das $B_{50}N_2$ (133) gerechnet.

Die Strukturen konnten zweifelsfrei geklärt werden. Sie zeigten große Ähnlichkeit untereinander. So besetzten in jeder Struktur die Metallatome die Punktlage 2(a) mit den Positionen 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2 der Raumgruppe $P4_2/nnm$ und die Nichtmetallfremdatome die Punktlage 2(b) mit den Positionen 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0. Dies ergab für jede Struktur eindimensionale alternierende Metall-Nichtmetall-Ketten in Richtung der c-Achse. 48 Boratome bildeten vier verzerrte B_{12}-Ikosaeder, zentriert in der Position 4(e), was mit der Kristallstruktur von Hoard et al (60) übereinstimmt. Nur bei der Strukturrechnung des $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,22}$ in Raumgruppe $P\bar{4}2m$ konnte Elektronendichte in den tetraedrischen Lücken um die Punktlage 4(c) ($P4_2/nnm$) bzw. 2(f) und 2(e) festgestellt werden. 0,46 Boratome pro Elementarzelle, also eine gerade noch nachweisbare Elektronendichte, wurden in den Punktlagen 4(j) und 4(i) nachgewiesen. Diese Positionen in den tetraedrischen Lükken enthalten im $B_{50}N_2$ (70) noch 1,86 Boratome.

Tabelle 35 Kristallchemische Zusammensetzungen, Gitterparameter mit Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle, röntgenographische und experimentelle Dichten der dargestellten I-tetragonalen ternären Boridphasen, soweit die Daten genau bestimmbar waren.

Kristallographische Formel	Gitterparameter in Å	Dichte rö. in g/cm^3	Dichte exp. in g/cm^3
$(B_{12})_4B_{\sim 1,2}C_2Ti_{\sim 0,83}$	a=8,80(2)[a] c=5,07(2)[a]	2,52	2,52
$(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$[b,e]	a=8,887(1)[c] c=5,062(1)[c]	2,625	2,63
$(B_{12})_4C_2Ti_{\sim 2}$	a=8,887 (übernommen) c=5,062 "	2,653	2,65-66
$(B_{12})_4C_2V_{1,29}$[b,e]	a=8,857(9)[d] c=5,070(12)[d]	2,54	2,55
$(B_{12})_4B_{\sim 0,5}N_{\sim 1,5}V_{\sim 1,5}$	a=8,83(2)[a] c=5,10(2)[a]	2,60	2,61
$(B_{12})_4N_{\sim 1,5}Ti_{\sim 2}$	a=8,935(4)[c] c=5,092(4)[c]	2,596	2,60-61
$(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$[b,e]	a=8,805(2)[c] c=5,077(2)[c]	2,522	2,54
$(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$[b,f]		2,544	

a=Debye-Scherrer; b=Strukturrechnung; c=AED; d=Weißenberg; e=Raumgruppe $P4_2/nnm$; f=Raumgruppe $P\bar{4}2m$

Die Bindungslängen und -winkel liegen in der Regel zwischen den bei den Nichtmetallboriden ($B_{50}C_2$ und $B_{50}N_2$ (133,56,70)) und den Metallboriden ($B_{50}Ti_{1,87}$ und $B_{50}V_{1,53}$ (69,109,121)) erhaltenen. Die Verzerrung der Ikosaeder ist z.B. schwächer als bei den binären Metallboriden und stärker als bei den Nichtmetallboriden. Die Gitteraufweitung bezüglich der a-Achse entsteht aus einer Vergrößerung der Lücke 2(a) beim Metalleinbau und gleichzeitiger Veränderung einiger Bindungslängen durch den Einfluß der Metallatome, so werden z.B. die Bindungen vom Ikosaeder zu den

Kohlenstoff bzw. Stickstoffatomen schwächer. Dies läßt vermuten, daß das Borgitter hauptsächlich seinen Elektronenmangel durch die Bindungsbeziehung mit den Metallatomen abdeckt.

Die Strukturrechnungen bestätigen im großen und ganzen die von Beginn an erwarteten Vorstellungen über den Aufbau dieser Boridgitter. Ob lineare (anisotrope) elektrische Eigenschaften längs der Metall-Nichtmetall-Ketten möglich sind, ist bis dato noch nicht eindeutig geklärt. Die Strukturuntersuchungen schliessen auf jeden Fall Elektronenübergänge längs der Ketten nicht aus. Bisher wurden nur Kristalle der $B_{48}C_2Ti_2$-Phase auf Supraleitung untersucht. Eine Sprungtemperatur wurde leider nicht festgestellt. Die anderen dargestellten Phasen harren noch einer Untersuchung. Hier sollten die Aussichten für eine Supraleitungsfähigkeit günstiger sein, da die erwarteten Valenzelektronenkonzentrationen (vgl.Kapitel 2.4.) innerhalb der Ketten vom Ti-C (VEC=4) zum V-N (VEC=5) zu günstigeren Werten ansteigen. Ob jedoch eine Valenzelektronenzahl von 4 oder 5 angenommen werden darf, erscheint fraglich, da wahrscheinlich in das Borgitter Elektronendichte von der Kette aus abgegeben wird. Um eine Valenzelektronenkonzentration von 5 zu erreichen, müßte eventuell Sauerstoff auf 2(b) oder Chrom bzw. Molybdän auf 2(a) eingebaut werden. Der Einbau von Sauerstoff in das I-tetragonale Gitter ist bisher jedoch noch nicht gelungen (92). Es wird vermutet, daß die Elektronegativität des O (3,5) zu groß ist, um durch Abgabe von Elektronen das elektronenarme Borgitter zu stabilisieren. Chrom bzw. Molybdän oder Niob sollten jedoch in das Gitter auf Grund ihrer dem Ti bzw. V ähnlichen Atomradien, Elektronegativitäten und 1. und 2.Ionisierungspotentiale eingebaut werden können. Die für Pyrolysen schwierige Handhabung ihrer Halogenide (Schmelzpunkte im günstigsten Fall bei ca. 250°C) machten jedoch bis heute einen Einbau dieser Metalle in das I-tetragonale Gitter auf dem Wege der chemischen Gasphasenreduktion unmöglich.

In Vorversuchen wurde die Darstellung des I-tetragonalen Niobborids in einer Transportreaktion in evakuierten Quarzampullen in Angriff genommen. Eventuell ist es auf diese Methode möglich stöchiometrische Kristalle ohne Wachstumsfehler in ausreichender Größe zu produzieren.

7.Die Versuchsapparaturen und die Durchführung der Versuche

7.1.Verfahren und Apparatur zum Überziehen der Graphitsubstrate mit Bornitrid

Die Überzüge von glasigem Bornitrid auf Graphit wurden nach dem von H.Schmidt (92) entwickelten Verfahren angefertigt.

Die Apparatur (Abbildung 34) bestand aus einem Quarz-Pyrolyserohr, einem Glasstopfen mit Substrathalterung, zwei Ausfrierfallen und mit Hähnen verschließbaren Verbindungen zu Manometer, Stickstoffapparatur und Ölpumpe. Als Trichlorborazol-Voratsgefaß diente ein einseitig geschlossenes gebogenes Rohr, das mit einem Heizmantel versehen war und mittels eines Kugelschliffs direkt mit dem Pyrolyserohr verbunden war. Die Abdichtung aller Schliffe und Hähne erfolgte mit Voltaleff-Fett, das gegenüber anderen für höhere Temperaturen geeigneten HV-dichten Fetten einigermaßen resistent gegen die verwendeten Bor- und Metallhalogenide ist. Diese und die folgenden Apparaturen waren aus Duranglas geblasen.

Die Sublimation erfolgte nach dem Aufheizen des Graphitsubstrates im Hochfrequenzfeld im Vakuum aus dem Voratsgefäß, das mittels Thermostat auf 45-70°C erwärmt wurde, in die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ausfrierfallen, die auch den bei der Zersetzung gebildeten Chlorwasserstoff aufnahmen. Das im Sublimationsweg befindliche Graphitsubstrat (Temperatur 1200-1250°C) war bereits nach 15 bis 20 Minuten in genügender Dicke (ca.0,5mm) überzogen. Ein Abspringen oder Aufplatzen des Überzugs konnte in der Regel durch langsames Abkühlen (ca.25 min.) verhindert werden. Um mehrere Bornitridüberzüge nacheinander durchführen zu können, wurde in späteren Versuchen ein dreifach verzweigtes Trichlorborazol-Vorratsgefäß verwendet, um drei Portionen des Trichlorborazols nacheinander aufheizen und sublimieren zu können. Es zeigte sich nämlich, daß einmal im Vakuum auf 50°C erhitztes Trichlorborazol unabhängig von der Menge für nachfolgende Überzüge kaum mehr verwendbar war, d.h. daß die Sublimationsdauer und -temperatur bis auf 1 Stude und 90°C verlängert bzw. erhöht werden mußte, ohne daß die Bildung ausreichend dicker BN-Überzüge sichergestellt war.

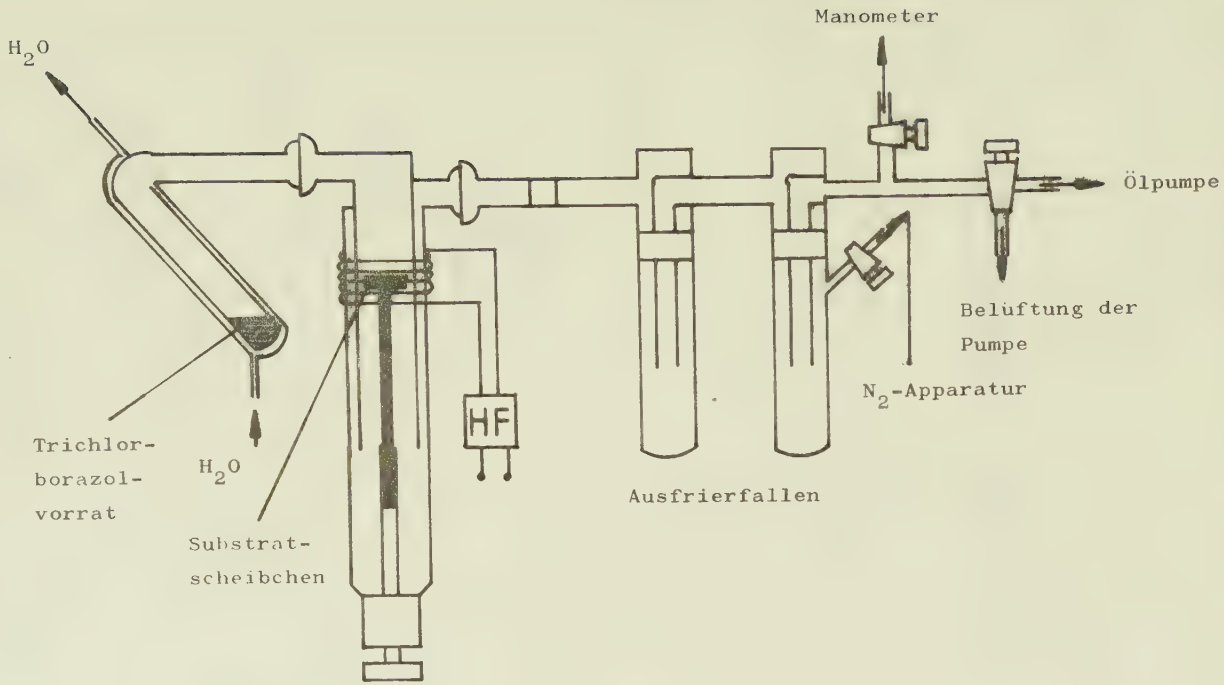


Abb.34 Apparatur zur Darstellung der Bornitridüberzüge

7.2. Verfahren und Apparatur zur Kopyrolyse von $BCl_3/TiCl_4(VCl_4)/CHCl_3(N_2)/H_2$-Gemischen

Zur Darstellung I-tetragonaler ternärer Boride wurde die in den Abbildungen 35 und 36 skizzierte Apparatur verwendet. Sie ermöglichte durch den Mischraum (M) den Anschluß von bis zu drei in Abbildung 35 gezeichneten Verdampferteilen. Für die Pyrolyse mit Stickstoff brauchte nur der in der Stickstoffapparatur gereinigte Stickstoff durch ein Verdampferteil ohne Anschluß des Halogenid-Vorratsgefäßes geleitet werden.

Die Apparatur war so konzipiert, daß das Pyrolysegas mit den reaktiven Halogeniden zwischen Vorratsgefäß und Substrat durch Verwendung von hochvakuumdichten Teflonhahnen der Marke Rotaflo (Herstellerfirma: J.Young,Acton,England) und Teflonmanschetten nicht mit Schliffett in Berührung kommen konnte. Dadurch blieb eine Kontamination des Reaktionsgases mit Kohlenstoff ausgeschlossen. Die restlichen Schliffe und Hähne wurden mit Voltaleff-Fett abgedichtet. Der Einbau von Kugelschliffen verminderte das Bruchrisiko beim Zusammensetzen und Zerlegen der doch relativ komplizierten und empfindlichen Apparatur.

Die H_2-Ströme passieren zuerst die Überdruckventile (Ü). Diese Überdruckventile erwiesen sich als vorteilhaft, da kein Quecksilber in die Apparatur zurücksteigen konnte. In den geeichten Rotametern (R) wurde die Strömungsgeschwindigkeit des H_2 bzw. N_2 gemessen. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlten und mit Raschigringen gefüllten Fallen (F_1) sollten verhindern, daß eventuelle Verunreinigungen im H_2 in die Apparatur gelangten. In den Halogenidvorratsgefäßen belud sich dann der H_2 mit dem vorgelegten Halogenid, entsprechend dem mittels Kryostaten oder Kältemischungen eingestellten Dampfdruck des Halogenids. Die Vorratsgefäße waren soweit in die Kühlflüssigkeit im Dewargefäß eingetaucht, daß der untere Teil des Vorratsgefäßes einschließlich des gesamten Steigrohres (H_1) von der Kühlflüssigkeit bedeckt war. Dadurch wurde eine Erwärmung des flüssigen Halogenids über die eingestellte Temperatur vermieden. Vom Auslauf des Steigrohres lief dann der transportierte Flüssigkeitstropfen über Raschigringe zur Vergrösserung der Oberfläche in den Halogenidvorrat zurück.

Über die absperrbaren Nebenleitungen konnte der H_2-Strom auch

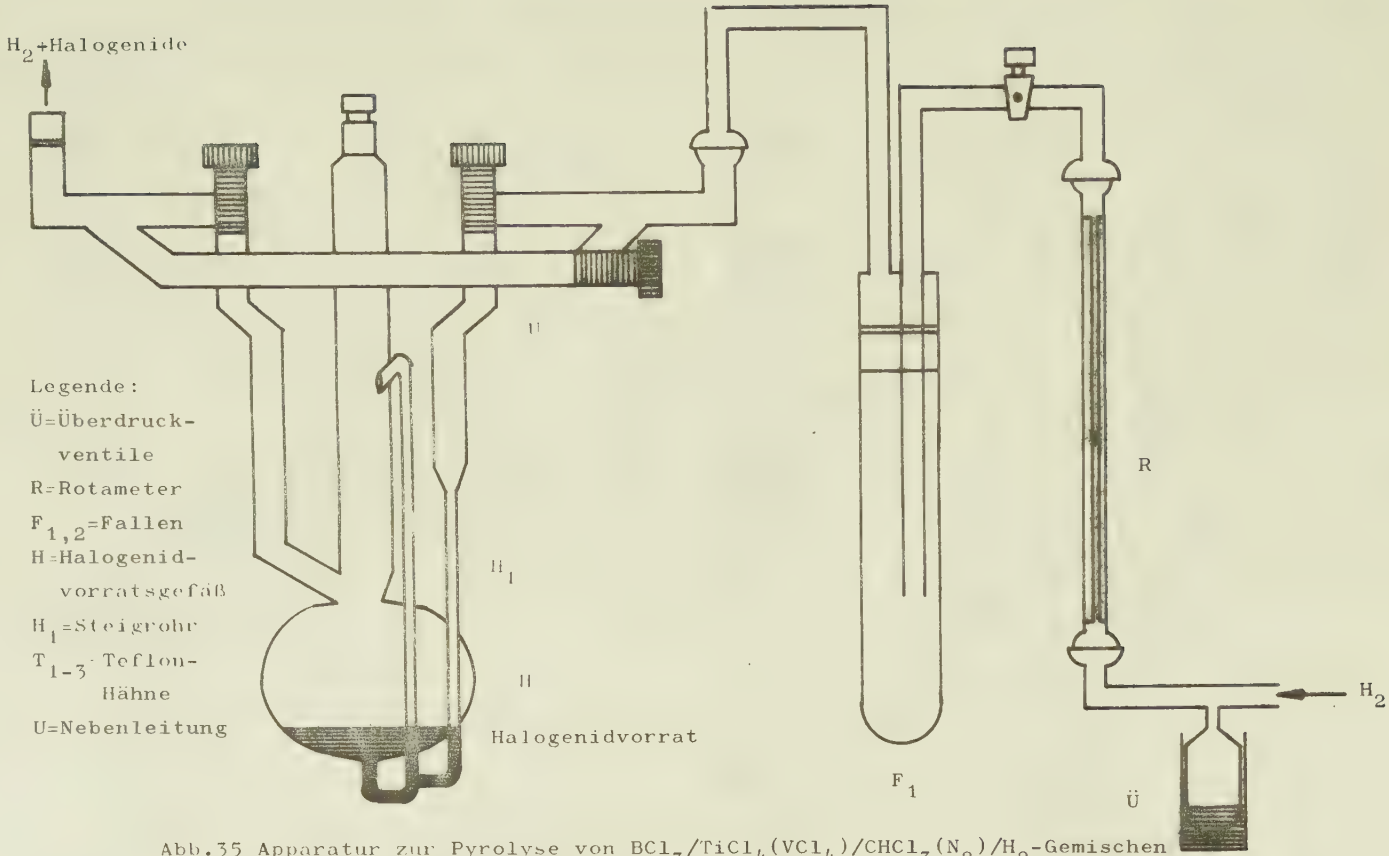
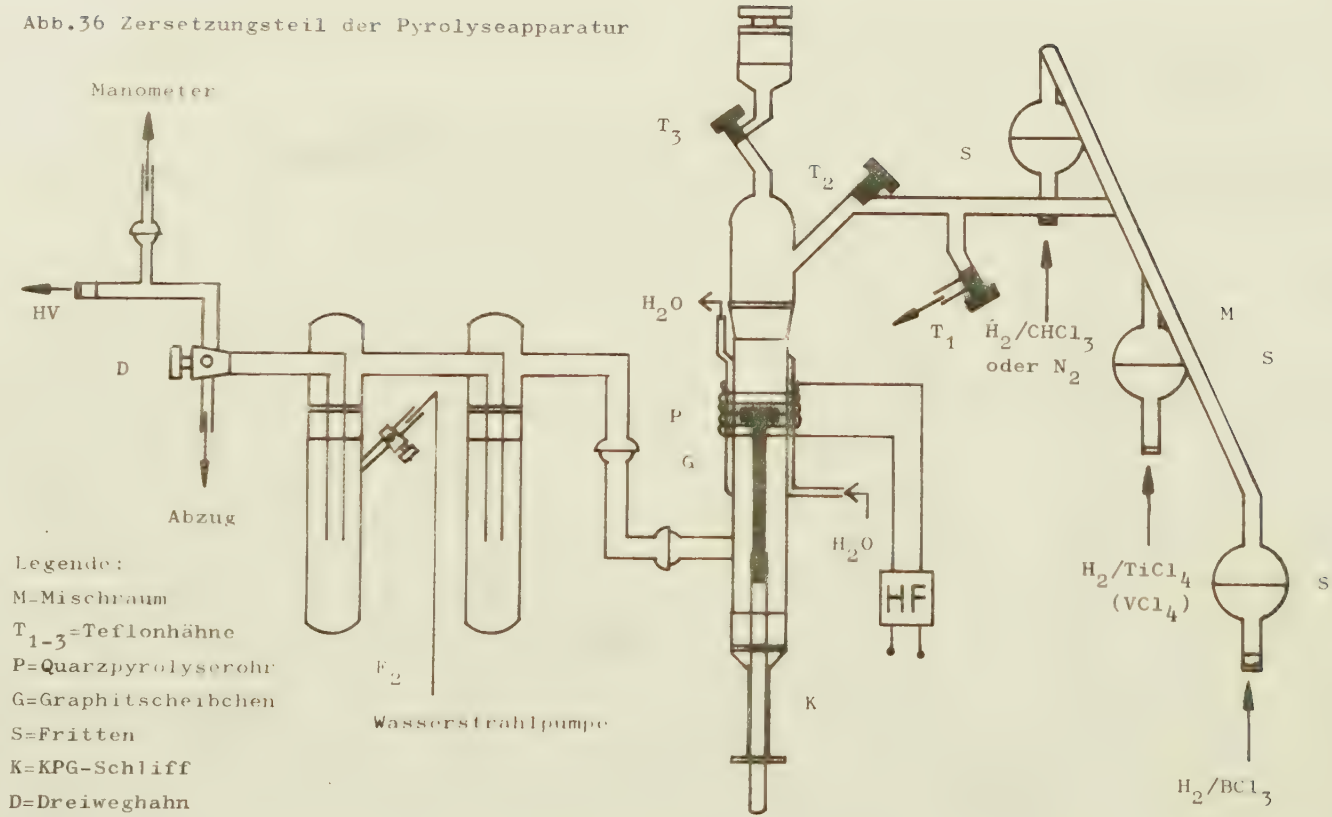


Abb.35 Apparatur zur Pyrolyse von $BCl_3/TiCl_4(VCl_4)/CHCl_3(N_2)/H_2$-Gemischen
Verdampferteil

Abb.36 Zersetzungsteil der Pyrolyseapparatur



Legende:

M=Mischraum

T_{1-3}=Teflonhähne

P=Quarzpyrolyserohr

G=Graphitscheibchen

S=Fritten

K=KPG-Schliff

D=Dreiweghahn

ohne Beladung mit Halogenid in den Reaktionsraum strömen. Vom Vorratsgefäß aus gelangten dann die Gasströme in den Mischraum (M). Die eingesetzten Fritten (S) dienten zum Ausgleich von Druckstößen, die durch das Hochsteigen von Flüssigkeitströpfchen im Steigrohr (H_1) des Verdampfergefäßes hervorgerufen wurden. Durch Öffnen von Teflonhahn (T_1) und Schließen von Hahn (T_2) konnte das Pyrolysegas bis zur Einstellung eines konstanten Pyrolysegasgemisches in den Abzug geleitet werden. Nach Öffnen von Hahn (T_2) und Schließen der Leitung zum Abzug wurde dann das Gasgemisch im Quarzpyrolyserohr (P) an den mit BN-überzogenen Graphitsubstraten (meist Scheibchen) (G) zerlegt. Das Quarzrohr war unten mit einem KPG-Schliff (K) verschlossen, dessen Schliffkern sich nach oben in ein Glasröhrchen verlängerte, das zum Halten des Graphitstabes, der das Substrat trug, diente. Durch den KPG-Verschluß war das Scheibchen vertikal verschiebbar und drehbar, so daß es möglichst genau in der Achse des Gefäßes gehalten werden konnte. Dies war neben anderem bei der pyrometrischen Temperaturmessung wichtig, da die Kupferspirale des HF-Generators leicht die Sicht zum glühenden Substrat verdeckte.

In den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen (F_2) wurden die bei der Pyrolyse entstandenen Nebenprodukte und unverbrauchte Halogenide ausgefroren. Fallen mit Hahn wurden verwendet, um die Nebenprodukte (z.B.Borane) gefahrlos durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe hydrolysieren zu können. Über den Dreiweghahn (D) konnte entweder die Verbindung zum Abzug oder der Anschluß an die HV hergestellt werden. Teflonhahn (T_3) war angebracht, um wie beschrieben (Kapitel 4.1.) in dieser Apparatur ein Graphitscheibchen mit Bornitrid zu überziehen und anschließend ohne Unterbrechung die Halogenide zu pyrolysieren. Dazu war es nur nötig das Trichlorborazolvorratsgefäß auf den Schliff oberhalb des Hahnes (T_3) aufzusetzen und den Zersetzungsteil bis zum verschlossenen Hahn (T_2) zu evakuieren. Nach der Fertigstellung des Überzugs konnte dann das Trichlorborazol-Vorratsgefäß wieder durch Schließen von Hahn (T_3) vom Zersetzungsteil abgetrennt werden, um eine Störung der Halogenidpyrolyse durch diese Substanz zu vermeiden. In Kapitel 4.1. wurde bereits erwähnt, daß im Verlauf der Versuchsreihe auf diese Möglichkeit der Versuchsführung wegen eventuell unsauberer Reaktionsbedingungen bei der Halogenidpyrolyse durch beim BN-

Überzug entstandene Verunreinigungen im Reaktionsrohr verzichtet wurde.

Bei der Durchführung der Versuche mußte im besonderen Maße darauf geachtet werden, die Apparatur sauerstoffrei zu halten. Dazu wurde zunächst die Apparatur mit Wasserstoff gespült. Dann wurde die gesamte Apparatur bei geschlossenen Verdampfergefäßen -wenn diese gefüllt waren- bis zu den Rotametern evakuiert, auf Dichtigkeit geprüft und über eine zusätzliche Wasserstofflasche mit H_2 belüftet. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt. Damit war sicher, daß sich keine Luft mehr in der Apparatur befand und auch nicht von außen eindringen konnte. Das Einfüllen der Halogenide geschah ebenfalls unter H_2-Atmosphäre (die Vorratsgefaße wurden mitevakuiert), nachdem die Verdampfer mit fächelnder Flamme im Vakuum ausgeheizt worden waren. BCl_3 wurde aus der Stahlflasche unter H_2-Atmosphäre einkondensiert. Die Halogenide konnten für mehrere Versuche in den Vorratsgefäßen aufbewahrt werden.

Die Apparatur wurde dann ca. 30 Minuten bei geschlossenen Verdampfern mit H_2 gespült. Währenddessen wurden die Kältemischungen auf die gewünschte Temperatur gebracht, die Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt und das Graphitscheibchen auf die gewählte Reaktionstemperatur erhitzt. Das Aufwachsen einer Phase nicht erwünschter Zusammensetzung konnte durch Leiten des Gasstroms in den Abzug (T_1 auf, T_2 zu) zu Beginn der Pyrolyse bis zur Einstellung eines konstanten Pyrolysegases (ca.5 Min.) vermieden werden. Erst dann wurde das Pyrolysegas durch Öffnen des Hahns (T_2) in das Reaktionsrohr geleitet.

Im Verlauf einer Pyrolyse mußten folgende Funktionen der Apparatur ständig überwacht werden:

1. Substrattemperatur
2. Temperaturen der Kältebäder (Tensionen der Halogenide)
3. Strömungsgeschwindigkeiten
4. Ausreichende Kühlung der Ausfrierfallen

Bei Langzeitpyrolysen mußte außerdem noch mit zunehmender Dicke der Abscheidung die Leistung des Generators erhöht werden, da sonst die Oberflächentemperatur abgefallen wäre.

Mit Versuchsende wurden die Halogenidvorratsgefäße abgesperrt, die N_2-Zufuhr (wenn vorhanden) unterbrochen und die H_2-Ströme durch die jetzt geöffneten Umleitungen geleitet, um die Reaktanden

aus der Wasserstoffatmosphäre zu entfernen. Erst nach ca. 5 Min. wurde die Substrattemperatur langsam im Lauf von ca. 15 Min. bis zur Raumtemperatur abgesenkt, um ein Abspringen der Abscheidung bei zu schneller Abkühlung zu vermeiden. Eine Absenkung der Substrattemperatur ohne Entfernung der Reaktanden aus den H_2-Strom hätte die Oberflächenabscheidung unerwünschter Phasen bei niedrigerer Temperatur zur Folge gehabt.

Vor der Entnahme der abgekühlten Abscheidung aus der Apparatur mußten die ausgefrorenen Rückstände in den Fallen entfernt werden. Diese Vorsichtsmaßnahme war nötig, da bei der Pyrolyse als Nebenprodukt entstandenes Diboran im Kontakt mit Luft leicht zu Explosionen führen könnte. Diboran entsteht in geringen Mengen durch Disproportionierung von Dichlorboran, das wiederum durch Einwirkung des im HF-Feld angeregten Wasserstoffs auf BCl_3 gebildet wird (147,148)

$$BCl_3 \underset{(HF\text{-}Feld)}{\overset{H}{\rightleftharpoons}} BHCl_2 \overset{\cdot}{\rightleftharpoons} B_2H_6 + BCl_3$$

Die entstandenen Nebenprodukte (HCl, BCl_3, $BHCl_2$, $TiCl_4$ usw.) hydrolysierten alle so schnell in der Wasserstrahlpumpe, daß kein Nebenprodukt in die Laborluft entwich.

8. Ausgangssubstanzen

Bortrichlorid wurde von der Fa. Elektroschmelzwerk Kempten in Stahlflaschen bezogen. Die Reinheit wurde mit 99,95% angegeben.

Titantetrachlorid stammte von der Fa. K. Roth, Karlsruhe, Qualität purum.

Vanadiumtetrachlorid wurde nach einem Verfahren von G. Carell und H.C. Clark (149) selbst dargestellt. Getrocknetes Chlorgas wird bei 300-350°C über reinstes Vanadium (Fa. K. Roth, Karlsruhe, puriss. Reinheit über 99,5%) geleitet. Am kalten Ende des geneigten Reaktionsrohres schlägt sich das VCl_4 als ölige Flüssigkeit nieder. Das VCl_4 wird dann durch fraktionierte Destillation über eine kurze Vigreaux-Kolonne unter Chloratmosphäre (Vermeidung der VCl_3-Bildung) von den Nebenprodukten $VOCl_3$ und VCl_3 getrennt. Für die

Pyrolysen wurde immer frisch gereinigtes VCl_4 verwendet.

Chloroform wurde von der Firma Merck,Darmstadt, Reinheitsgrad 99-99,4% bezogen.

Nachgereinigter Stickstoff der Fa.Linde,München, wurde in einer Stickstoff-Reinigungsapparatur nachbehandelt. Er wurde über einen geheizten BTS-Katalysator (160°) geleitet, dann über KOH-Plätzchen und Magnesiumperchlorat.

Wasserstoff nachgereinigt stammte ebenfalls von der Fa.Linde, München, Reinheit 99,99%.

2.4.6-Trichlorborazol wurde lösungsmittelfrei nach A.W.Laubengayer (93) durch Umsetzung von BCl_3 mit NH_4Cl (Fa.Merck,Darmstadt) bei ca. 220°C im Quarzrohr dargestellt.

Graphit wurde spektralrein in Form von Stäben und Scheibchen von der Fa.Ringsdorff Werke GmbH,Bonn-Bad Godesberg, geliefert.

9.Verfahren zur Charakterisierung der Produkte

9.1.Mikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchung der Pyrolyseprodukte unter einem Stereomikroskop mit maximal 40-facher Vergrößerung diente der Kenntnis von Aussehen und Dicke der aufgewachsenen Schichten. Erste Aufschlüsse über die Kristallinität und den Habitus der einzelnen Phasen wurden gewonnen. Unter dem Mikroskop erfolgte die Auswahl geeigneter Bruchstücke für Röntgenpulveraufnahmen, Dichtebestimmungen und Analysen, wobei unterschiedlich aussehende Bereiche getrennt wurden. Wenn vorhanden wurden gut gewachsene Kristalle für Einkristalluntersuchungen herauspräpariert.

Von einigen typischen Abscheidungsprodukten wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop in bis zu 660-facher Vergrösserung angefertigt.

9.2. Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode ausgeführt. Für die dargestellten Phasen, deren Dichten bis auf VB_2 und TiB_2 unterhalb von 2,81 g/cm^3 liegen, wurden Bromoform/Tetrachlorkohlenstoffgemische verwendet. Von den Diboriden wurden gesondert keine Dichten bestimmt. Die eingesetzten Proben fanden anschliessend immer bei Debye-Scherrer-Aufnahmen Verwendung um eine sichere Aussage über die Natur und die Homogenität des untersuchten Bruchstücks machen zu können.

9.3. Analytische Untersuchungsverfahren

Chemische Analysen konnten nur an größeren Bruchstücken vorgenommen werden (Einwaagen 5 bis 50mg, entsprechend dem zu bestimmenden Element, bei Kohlenstoffbestimmungen noch weniger). Die Problematik besteht darin, daß nie vorausgesagt werden konnte, ob ein Bruchstück bzw. das für eine Analyse verwendete Material in seinem gesamten Bereich eine homogene Zusammensetzung besaß, da sich die Abscheidungen durch eine Phasenbreite in ihrer Zusammensetzung auszeichneten. Eine Analyse der Kriställchen, deren Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde, war wegen ihrer geringen Masse (Größenordnung 10^{-4}mg) leider nicht möglich.

Bor wurde nach I.W.Tereshko (150) mit der Mannitmethode unter Komplexierung des Metalls (z.B. Ti) mit Tiron (Na-Salz des 3,5-di-sulfonsäure-Brenzcatechins) mit 0,1n NaOH titriert. Die bei Tereshko angegebene Genauigkeit von 0,5% konnte nicht erreicht werden. Sie betrug 1,5% unter Einbeziehung des Aufschlußes mit Na_2CO_3/Na_2O_2. Bestimmungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (JEOL JXA-50A Elektron Probe Mikroanalyser bei der Fa.Kontron) blieben leider bei einem Fehler von ca. 25-30% nicht aussagekräftig.

Kohlenstoff wurde bei größeren Einwaagen (ca.50mg) nach einem abgewandelten Verfahren von J.Hinz und H.Wirth (151) durch Verbrennen des Borids im O_2-Strom bei 1050°C unter Zuschlag der zwanzigfachen Menge Bleiborat bestimmt. Das entstandene CO_2 wurde dann nach der Absorption in Natriumasbest ausgewogen. Die Fehlergrenze lag bei etwa $\pm$0,3%, wobei eher zu kleine Werte erhalten wurden, da der Aufschluß des Borids nicht immer vollständig war.

Für noch kleinere Substanzmengen (ca. 5mg Einwaage = ca. 0,15-0,20mg CO_2), etwa die Bestimmung des Kohlenstoffs der Kristalle der I-tetragonalen Boride ohne Untergrundmaterial, konnte keine gewichtsanalytische Methode mehr verwendet werden. Hier erfolgte die Bestimmung des Kohlenstoffs durch coulometrische Titration des bei der Verbrennung entstandenen CO_2. Die Bestimmung wurde mit dem coulometrischen Titrierautomaten CTA 5c der Fa.Richard Schoeps,Duisburg-Beeck, nach dem Verfahren Oelsen-Abresch (152) durchgeführt. Die Gerategenauigkeit betrug ohne Berücksichtigung der gegenüber den normalerweise mit diesem Gerät durchgeführten C-Bestimmungen in Metallen veränderten Verbrennungscharakteristik und der Unsicherheit des Aufschlusses $\pm$ 20 x 10^{-6}g C.

Zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff in den I-tetragonalen Boriden wurde ein Verfahren von S.V.Syavtsillo et al (153), welches für die N-Bestimmung in BN und Si_3N_4 angegeben ist, für die schwerer aufschließbaren Borphasen gemäß H.Schmidt (92) modifiziert. Borsubnitride reagieren mit LiOH bei hohen Temperaturen (700°C) nach der Gleichung

$$B_yN_x + LiOH \longrightarrow y\ Li_3BO_3 + \frac{3(y-x)}{2} H_2 + x\ NH_3 \quad (y \gg x)$$

unter Freisetzung von Ammoniak.

15-20mg der feingepulverten Substanz wurden in einem Porzellanschiffchen mit bis zu 500mg LiOH vermischt und im Rohrofen langsam auf 700°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur aufgeschlossen. Das freigesetzte NH_3 wird durch einen Argonstrom in zwei hintereinandergeschaltete mit 2%iger Borsäure gefüllte Vorlagen überführt und dann mit 0,1n HCl gegen Methylrot titriert. Die Ausläufe betrugen ca. 0,5ml 0,1n HCl. Kontrollanalysen mit BN ergaben einen konstanten Fehler von -1,6%.

Titan wurde nach einem Verfahren von H.Ginsberg (154) kolorimetrisch als Peroxo-disulfato-titansäure $H_2(TiO_2(SO_4))$ bestimmt. Die Extinktion wurde bei 436m gemessen. Die Genauigkeit der kolorimetrischen Bestimmung betrug $\pm$0,3%. Der Aufschluß erfolgte durch 24stündiges Rückflußkochen in konz. H_2SO_4.

Die qualitative Vanadiumbestimmung erfolgte ebenfalls kolorimetrisch nach einem Verfahren von Sandell (155) bei 450m als Peroxovanadat $(O_2V(SO_4)_{3/2})$. Der Fehler betragt auch hier $\pm$0,3%.

Die Metalle Titan und Vanadium konnten außerdem noch mit dem JEOL JXA-50A Electron-Probe Mikroanalyser in guter Genauigkeit

bestimmt werden (±0,2%). Die Punktmessungen bei ausgewählten Proben jeder I-tetragonalen ternären Boridphase wiesen die zum Teil großen Unterschiede im Metallgehalt direkt benachbarter Bereiche der einzelnen Abscheidungen nach.

9.4. Röntgenographische Untersuchungsverfahren

9.4.1. Pulveraufnahmen

Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurden routinemäßig von allen Abscheidungen in Kammern mit einem Radius von 57,3mm mit CuKα-Strahlung angefertigt. Sie dienten der qualitativen Identifizierung der Abscheidungsprodukte. Die Substanzen brauchten dazu nicht pulverisiert werden, weil die mikrokristallinen Bruchstücke selbst bereits eine regellose Anordnung der Kristallite aufwiesen, also in Wahrheit ein fest zusammenhaltendes "Kristallpulver" darstellten. Beginnende Auflösung der Reflexringe bis zu punktförmigen Reflexringen war ein Hinweis auf gewisse Vorzugsorientierungen der Kristallite.

9.4.2. Einkristalluntersuchungen nach der Filmmethode

Sie dienten der Orientierung über die Symmetrie der Kristallgitter, der Aufdeckung von Zwillingsbildungen und der Überprüfung, ob der vorliegende Kristall für Strukturuntersuchungen geeignet war. Beim verzwillingten Kristall der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase wurden die Filmdaten zur Strukturbestimmung herangezogen.

Drehkristallaufnahmen wurden zur Justierung der Kristalle durchgeführt. Die Länge der Drehachse a konnte aus Drehkristallaufnahmen mit folgender Gleichung berechnet werden (156):

$$a = \frac{n \cdot \lambda (R^2 + S_n^2)^{1/2}}{S_n} \quad (Å)$$

n=Ordnung der Schichtlinie; λ=Wellenlänge der Röntgenstrahlung in (Å); R=idealer Kameraradius=28,65mm; S_n=Abstand der nullten von der n-ten Schichtlinie (mm).

Mit Weißenbergaufnahmen wurde die Symmetrie des reziproken Gitters und daraus die Raumgruppe bestimmt. (Bei Diffraktometermessungen wurde diese zur Raumgruppenbestimmung herangezogen.) Zur Bestimmung der Gitterkonstanten diente die Bragg'sche Gleichung

$$n\lambda = 2\ d \sin\vartheta$$

n und λ wie oben; d=Netzebenenabstand der Achsreflexe; ϑ Glanzwinkel des betreffenden Achsreflexes.
Die genauen Achsen der Elementarzelle (Bor-Stickstoff-Titan-Phase) stammten von Weißenbergaufnahmen hkØ und 0kl, auf die das Beugungsdiagramm einer Eichsubstanz (NaCl) zur Korrektur eventuell auftretender Fehler des Kameraradius oder durch Filmschrumpfung aufgenommen wurde. Der Fehler der Achslangen mit Korrektur der ϑ-Werte liegt zwischen 0,1 und 0,2% (157).

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente die Mehrfachfilmmethode. Es wurden gleichzeitig drei bzw. zwei (bei höheren Schichten) übereinander liegende Filme belichtet; die Reflexe wurden integriert aufgenommen (Format 0,4x0,6mm). Die Schwärzungen wurden mit einem Graukeil abgeschätzt, die drei Aufnahmen einander angeglichen und die so erhaltenen Werte ermittelt. So wurden aus vier Weißenberg-Schichtlinien 123 in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/nnm$ unabhängige Reflexe für den Zwillingskristall der Bor-Kohlenstoff-Vanadium-Phase zur Strukturaufklärung erhalten.

Die röntgenographische Dichte errechnete sich nach der Formel

$$d_{röntg.} = \frac{MG \cdot Z}{N_L \cdot V_E}$$

MG Molekulargewicht; N_L Loschmidt'sche Zahl; Z Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle; V_E=Volumen der Elementarzelle

9.4.3.Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer

Die Reflexintensitäten je eines Kristalls der I-tetragonalen Bor-Kohlenstoff-Titan und der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen. Das Gerät der Fa.Siemens war ein Vierkreisdiffraktometer nach Professor W.Hoppe mit Scintillationszähler, das mit einem Rechner gekoppelt war. Gemessen wurde mit CuKα-Strahlung bei 40kV und 18mA. Zuerst wurden die Achsen und Winkel der vorher mit Filmaufnahmen justierten Kristalle durch die Messung der exakten Winkelpositionen ϑ, χ,

φ von ca. 20 Reflexen mit einigen Least-Squares-Cyclen verfeinert. Die jetzt genau bestimmten Gitterparameter ermöglichten das automatische Auffinden und Messen aller Reflexe (Standardabweichungen ca. 0,02% (157)).

Die Intensitätsmessung erfolgte in fünf Schritten. Ausgehend vom Maximum der Intensität wird durch einen Theta-Scan einmal die halbe integrale Intensität zu kleineren Thetawerten (I_1), dann zu größeren Thetawerten (I_5) und die ganze integrale Intensität (I_3) gemessen. Die Addition der drei Messungen ergibt die Bruttointensität I_P. Dann wird zweimal die Intensität des Untergrunds gemessen (bei kleineren Thetawerten I_2,I_4 bei größeren). Die integrale Untergrundintensität I_U ist das doppelte der Summe dieser beiden Werte. Durch Subtraktion der Untergrundintensität von der Bruttointensität gelangt man zur integralen Nettointensität I_N eines Reflexes. Aus den Nettointensitäten werden die Strukturamplituden $F_{obs.}$ berechnet. Die Kenngröße I_{UP} jedes Reflexes sagt aus, wie stark er sich vom Untergrund abhebt:

$$I_{UP} = I_U/I_P$$

Reflexe, für die I_{UP} größer als 0,80 war, wurden für die Strukturrechnung nicht berücksichtigt.

9.5.Rechnerische Verfahren

9.5.1.Korrektur der Reflexintensitäten

Für die Berechnung der Strukturamplituden $F_{obs.}$ aus den gemessenen Intensitäten (I) werden diese durch Polarisations (p)- und Lorentzfaktor (L) und den Transmissionsfaktor (T) dividiert:

$$|F_{obs.}|^2 = \frac{I}{Lp \cdot T} \qquad (134)$$

Die beiden geometrischen Korrekturfaktoren p und L sind glanzwinkelabhängige Größen. Ihre Einführung und Berechnung erfolgt durch das Programmsystem SHELX-76 (134). Eine Berechnung von T, d.h. eine numerische Absorptionskorrektur war nur beim Kristall der I-tetragonalen Bor-Stickstoff-Titan-Phase wegen seiner Größe und der Messung mit CuKα-Strahlung nötig.

Das Hilfsprogramm AEDABSC (135) berechnet für jeden Reflex die Richtungscosinusse des Primärstrahls und des gebeugten Strahls bezüglich der reziproken Achsen. Damit können die AED-Daten der nume-

rischen Absorptionskorrektur des SHELX-Programmsystems (134) unterworfen werden, und damit Gleichungen der Art gelöst werden:

$$I = I_0 \exp(-\mu t)$$

$$\text{bzw. } \frac{I}{I_0} = T = \left(\frac{1}{V}\right) \cdot \int_V \exp\left[-\mu(t_1+t_2)\right] dV \qquad (158)$$

I=durchgelassene Intensität; I_0 ursprüngliche Intensität; μ= linearer Absorptionskoeffizient (Materialkonstante: von Röntgenwellenlänge abhängig); t=Weg durch den Kristall; T=Tranmission; V=Volumen des Kristalls: t_1-Primarstrahlweg zum Volumenelement dV; t_2=Weg des gebeugten Strahls von dV zur Kristalloberfläche.

9.5.2.Fourier- und Differenzfouriersynthesen

Mathematisch geht es bei der Strukturaufklärung um die Lösung von Gleichungen der Art (der dreidimensionalen Fourierreihen)

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\left[-i2\pi(hx + ky + lz)\right]$$

Damit läßt sich die Elektronendichte $\rho(x,y,z)$ eines Kristalls aus den Beugungsamplituden F_{hkl}, die der Kristall liefert, wiedergewinnen. Experimentell sind über die gemessenen integralen Intensitäten jedoch nur die Beträge der Strukturamplituden $|F_{hkl}|$ zugänglich, während die Phasenverschiebung nicht meßbar ist. Dieses Phasenproblem besagt, daß die Hälfte der erforderlichen Daten nicht zur Verfügung steht. Die Strukturaufklärung erfordert also eine indirekte Annäherung. In vorliegendem Fall konnte auf Patterson-Synthesen verzichtet werden, da auf Grund bereits bekannter Daten über die I-tetragonalen Boride das Phasenproblem über die Punktlageninformation der Metallatome oder der Borikosaeder bereits näherungsweise mit Fouriersynthesen gelöst werden konnte.
Die Differenzfouriersynthese

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l (F_{obs} - F_{cal}) \exp\left[-i2\pi(hx+ky+lz)\right]$$

zeigt kleine Unterschiede in der Elektronendichte auf, wenn sich die Phasen aller F_{hkl} bereits einigermaßen stabilisiert haben.
Die anisotrope Schwingung der Metallatome wurde z.B. auf Grund von Differenzfouriersynthesen erkannt.

Successive Fourier- und Differenzfouriersynthesen, die auch die weiteren Least-Squares Verfeinerungen begleiteten, lieferten dann das Näherungsmodell. Alle Rechnungen konnten mit dem SHELX-76-Programmsystem (134) durchgeführt werden.

9.5.3. Strukturverfeinerungen

Die aus den Fouriersynthesen erhaltenen Parameter der Atome in der Elementarzelle wurden nach dem Least-Squares-Rechenverfahren verfeinert. Dabei konnten gleichzeitig die Atomparameter, isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren, der Skalenfaktor und die Lagebesetzungszahlen aller Punktlagen in der Elementarzelle verfeinert werden.

Als Kriterium für die Richtigkeit des Strukturvorschlages diente die Übereinstimmung zwischen den beobachteten (F_o) und den aus den eingegebenen Parametern berechneten Strukturfaktoren (F_c). Im SHELX-76 Programmsystem werden vier verschiedene R (Residual)-Werte gemäß der Gleichungen

$$R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} \qquad RW = \frac{\sum\sqrt{W}(|F_o| - |F_c|)}{\sum\sqrt{W}|F_o|}$$

$$RG = \left[\frac{\sum W(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum W\ |F_o|^2}\right]^{1/2}$$

berechnet. Der Wert RM entspricht RG, berechnet für einen Skalierungsfaktor, der RG minimalisiert. Durch den Gewichtsfaktor W wird ein Gewichtsschema für die Least-Squares Verfeinerungen eingeführt, um die einzelnen Meßwerte zu wichten. Dabei wird berücksichtigt, daß starke Reflexe wegen Extinktionseffekten mit großen Meßfehlern behaftet sind und schwache Reflexe wegen der ungünstigen Intensitätsstatistik unzuverlässig sind. Das Programm optimiert den RG-Wert.

10. Beschreibung der Versuche 1-57

Versuch 1

Zweck: Test der Pyrolyseapparatur
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -52°C bis -54°C/ 28 Torr
H_2-Geschwindigkeit: 1,8 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 96,5%
Mol% BCl_3 im Synthesegas: 3,5%
Pyrolysedauer: 80 min
Aussehen: graue, etwas uneinheitliche Abscheidung mit vereinzelten gut kristallisierten Stellen
Phasen: ß-Bor und viel I-tetragonales Bor, da das Graphitscheibchen in derselben Pyrolyseapparatur mit BN überzogen worden war.
Kristallinität: mikrokristallin, vereinzelt grobkristallin

Versuch 2

Zweck: Wiederholung von Versuch 1 in sauberer Apparatur
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
H_2-Geschwindigkeit: 1,8 l/h
Mol% H_2 im Synthesegas: 96,5%
Mol% BCl_3 im " : 3,6%
Pyrolysedauer: 90 min
Aussehen: einheitliche graue Abscheidung
Phase: ß-Bor
Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 3

Zweck: Darstellung von $B_{50}Ti_2$ nach den Versuchsparametern von K.Polborn (69)
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -57°C / 23 Torr
" " " " $TiCl_4$:-25°C / 0,6 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3: 1,8 l/h
" " " $TiCl_4$:1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas: 98,35%,1,6%,0,035%
Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$ = 46:1
Pyrolysedauer: 1,5 h
Aussehen: graue, uneinheitliche Schicht mit schwarzen Rand
Phasen: ß-Bor mit etwas II-tetragonalem Bor
Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 4

Zweck: Wiederholung von Versuch 3 mit nur kleinen Änderungen
Substrattemperatur: 1140-1160°C (Temp. schwer meßbar, da Reaktionsrohr beschlagen)
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$:-26°C / 0,55 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3: 1,8 l/h
" " $TiCl_4$:1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98% , 1,97% , 0,03%
Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$ = 61,1:1

Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: inhomogen, grauschwarz
Phasen: I-tetragonales Borid (grobkristallin)
ß-Bor (mikrokristallin)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,50 (grobkristallin)
Vorkommnisse: $TiCl_4$-Verdampfer fror im Lauf des Versuchs ein.

Versuch 5

Zweck: Erhöhung des $TiCl_4$-Dampfdrucks
Substrattemperatur: 1190°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$: -24°C / 0,7 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,8 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,15%, 1,8%, 0,05%
Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$ = 35:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grauschwarzer Untergrund mit grobkristallinen Aufwüchsen
Phase: I-tetragonales Titanborid
Kristallinität: überwiegend mikrokristallin, grob- bis einkristallin
Dichte: 2,59 g/cm³ (grobkristalliner Aufwuchs), 2,58 g/cm³
Titananalyse: 12,1 Gew.% ($B_{32,2}Ti$)

Versuch 6

Zweck: Abscheidung mit kleinem Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$ und $CHCl_3$
Substrattemperatur: 1160°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -48°C / 40 Torr
" " " " $CHCl_3$: -54°C / 1,6 Torr
" " " " $TiCl_4$: -16°C / 1,22 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ jeweils 1,5 l/h
H_2-Geschwindigkeit durch $CHCl_3$: 1,7 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,88%, 0,99%, 0,076%, 0,05%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 19,67:1,49:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkle, glatte, etwas pockige Abscheidung mit Anlauffarben
Phasen: TiB_2 und I-tetragonales Borid
Kristallinität: mikrokristallin
Dichte: 2,63-2,69 g/cm³

Versuch 7

Zweck: Unterdrückung der TiB_2-Bildung
Substrattemperatur: 1120°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$: -22°C / 0,85 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $TiCl_4$ und $CHCl_3$ jeweils 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,71%, 1,21%, 0,041%, 0,037%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 32,7:1,11:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: graue, etwas uneinheitliche Schicht
Phase: I-tetragonales Borid
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,46 g/cm³

Versuch 8

Zweck: Substrattemperatur auf 1150°C
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -55°C / 26 Torr
" " " " $CHCl_3$:-60°C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$:-22°C / 0,85 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3,$TiCl_4$ und $CHCl_3$ je 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,79%, 1,12% , 0,041% , 0,037%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 30,3:1,1:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grauschwarz, stark reflektierend mit Kristallnadeln am Rand
Phase: I-tetragonales Borid: $(B_{12})_4B_{1,2}C_2Ti_{0,8-1,0}$ (mikrokristallin)
Kristallinität: mikrokristallin; grob- bis einkristallin
Dichte: Bruchstück Mitte (mikrokr.) 2,51 g/cm³
Bruchstück halbe Mitte (mikrokr.) 2,52 g/cm³
Titananalyse: 6,1 bis 8 Gew.% (Mikrosonde)

Versuch 9

Zweck: Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$:-60°C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$:-23°C / 0,78 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3,$CHCl_3$ und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,71%, 1,2% , 0,041% , 0,034%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 35,6:1,2:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grauschwarz,leicht glänzend;abblätternd
Phase: I-tetragonales Borid: $B_{48}C_2Ti_2$ (Kristallnadeln)
$B_{48}B_{0,8-1,2}C_2Ti_{0,8-1,2}$
Kristallinität: 60% mikrokristallin
am Rand grob- bis einkristallin
Dichte: 2,55 g/cm³ (Bruchstück in Randnähe)
2,66 g/cm³ (Kristall)

Versuch 10

Zweck: Wiederholung von Versuch 8 mit geringer Modifizierung
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$:-60°C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$:-23°C / 0,78 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3,$TiCl_4$ und $CHCl_3$ je 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,71%, 1,2% , 0,041% , 0,034%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 35,6:1,2:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grauschwarz,metallisch glänzend
Phase: I-tetragonales Borid: $B_{48}C_2Ti_{1,86}$ und $B_{48}B_{0,8}C_2Ti_{1,2}$
Kristallinität: grob- bis einkristallin
Dichte: 2,55 g/cm³ (Mitte), 2,58 g/cm³ (Rand)
2,63 g/cm³ (kleine Kristallnadel vom Rand)

Versuch 11

Zweck: Material für Titananalyse
Substrattemperatur: 1155 °C
Versuchsparameter: siehe Versuch 8
Pyrolysedauer: 120 min
Dichte: 2,52-2,59 g/cm³ (Bruchstücke Mitte bis Rand)
Aussehen: schwarz, stark reflektierend
Kristallinität: mikrokristallin mit wenigen Einkristallen am Rand
Titananalyse: 6,7 Gew.% (kolorimetrisch) unter Verwendung der gesamten Abscheidung mit der hauptsächlichen Dichte von 2,52 g/cm³

Versuch 12

Zweck: Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit
Substrattemperatur: 1160-1170 °C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54 °C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60 °C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$: -23 °C / 0,78 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und $TiCl_4$ je 1,2 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,78%, 1,15%, 0,039%, 0,031%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 37:1,26:1
Pyrolysedauer: 420 min
Aussehen: am Rand silbrig glänzend, sonst stumpf schwarz mit blumenkohlartigen Aufwüchsen
Phasen: $B_{50}C_2$ mit etwas ß-Bor; am Rand wenig $B_{48}B_{0-2}C_2Ti_{0-1,5}$
Kristallinität: mikrokristallin, am Rand wenige Kristallnadeln
Dichte: mikrokristallin 2,46 g/cm³

Versuch 13

Zweck: Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit
Substrattemperatur: 1160-1170 °C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54 °C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60 °C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$: -23 °C / 0,78 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und $TiCl_4$ je 4,75 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,71%, 1,2%, 0,041%, 0,034%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 35,6:1,2:1
Pyrolysedauer: 180 min
Aussehen: stark reflektierend, schwarz
Phase: I-tetr. Borcarbid mit wenig Ti
Kristallinität: hauptsächlich grobkristallin
Dichte: 2,42-2,51 g/cm³
Boranalyse: 91,9 Gew%

Versuch 14

Zweck: Verlängerung der Pyrolysedauer
Substrattemperatur: 1165 °C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54 °C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60 °C / 0,95 Torr
" " " " $TiCl_4$: -23 °C / 0,78 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,8 l/h
H_2-Geschwindigkeit durch $CHCl_3$ und $TiCl_4$ je 1,5 l/h

Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,6%, 1,36%, 0,039%, 0,035%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 38,9:1,1:1
Pyrolysedauer: 240 min
Aussehen: grauschwarz, einheitliche und stark reflektierende Schicht mit bürstenartig herausgewachsenen Kristallnadeln am Rand
Phase: $B_{48}C_2Ti_2$ (Kristalle vom Rand)
Kristallinität: grob- bis einkristallin
Dichte: 2,65-2,66 g/cm^3 (Kristallnadeln)

Versuch 15

Zweck: Material für Kohlenstoffanalyse
Substrattemperatur: 1160°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$:-60°C / 0.95 Torr
" " " " $TiCl_4$:-22°C / 0,85 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3,$CHCl_3$ und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
98,71%, 1,2%, 0,041%, 0,037%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:$TiCl_4$ = 32,7:1.1:1
Pyrolysedauer: 240 min
Aussehen: einheitliche,grauschwarze,glitzernde Abscheidung
Phase: $B_{48}C_2Ti_2$ (Kristalle); grobkristallines Material hat kleineren Titangehalt
Kristallinität: grobkristallin,bürstenartig herausgewachsene Kristalle am Rand
Dichte: 2,65-2,66 g/cm^3 (Kristalle); 2,6 g/cm^3 (Bruchstücke mit Kristallen)
Kohlenstoffanalyse: 3,4 Gew% C (gravimetrische Verbrennungsanalyse der gesamten Abscheidung)

Versuch 16

Zweck: Züchtung von größeren Kristallen
Substrattemperatur: 1150-1160°C
Versuchsparameter: siehe Versuch 10
Pyrolysedauer: 540 min
Aussehen: schwarz,silbrig glänzend
Dichte: 2,64-2,66 (Kristalle)
Kristallinität: grobkristallin mit vielen langen Kristallen am Rand
Phase: viel $B_{48}C_2Ti_2$
Kohlenstoffanalyse: 3,9 Gew% C (konduktometrische Verbrennungsanalyse)

Versuch 17

Zweck:Wiederholung von Versuch 16
Substrattemperatur: 1160-1170°C
Versuchsparameter: siehe Versuch 10
Pyrolysedauer: 540 min
Aussehen: schwarz, silbrig glänzend,rauhe Oberfläche
Dichte: 2,6 g/cm^3 (grobkristallines Material)
2,66 g/cm^3 (Kristall)
Phase: viele Nadeln von $B_{48}C_2Ti_2$; grobkristallin: $B_{48}B_{0-1,5}C_2Ti$
Kristallinität: grobkristallin mit vielen langen Kristallen am Rand
Boranalyse: 85,2 Gew% (grobkristallines Material)

Versuch 18

Zweck: Einfluß einer Halbkugel als Substrat
Substrat: BN-überzogene Kalotte aus Graphit
Substrattemperatur: ca. 1130°C
Versuchsbedingungen: siehe Versuch 10
Pyrolysedauer: 330 min
Aussehen: schwarzer Untergrund mit kleinen Kristallnadeln
Phase: $B_{48}C_2Ti_x$ (x=0-2)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin; kleine Kristallnadeln (0,1mm) auf gesamte Oberfläche verteilt
Vorkommnisse: Wasserstoffstrom war durch Zufrieren der Kühlfallen unterbrochen

Versuch 19

Zweck: Wiederholung von Versuch 18, um viele relativ große Kristalle zu erzeugen
Substrat: BN-überzogene Kalotte aus Graphit
Substrattemperatur: 1150-1160°C
Versuchsparameter: siehe Versuch 10
Pyrolysedauer: 375 min
Aussehen: Kalotte von silbrig glänzenden Kristallen überzogen
Phase: $B_{48}C_2Ti_{\leq 2}$
Kristallinität: grobkristalliner Untergrund mit sehr vielen stark verzwillingten Kristallnadeln als Aufwuchs
Dichte: Bruchstück oberer Rand 2,64 g/cm³
Bruchstück unterer Rand 2,65 g/cm³
Analysen: 15,1 Gew% Ti (Mikrosonde)
3,7 Gew% C (Konduktometrische Verbrennungsanalyse)
80,4 Gew% B

Versuch 20

Zweck: Darstellung von $B_{50}V_{1,5-1,9}$ nach den Versuchsparametern von K.Polborn (69)
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -29°C / 100 Torr
" " " " VCl_4: -22°C / 0,42 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
93,8%, 6,1%, 0,025%
Molverhältnis BCl_3:$TiCl_4$ = 245:1
Pyrolysedauer: 100 min
Aussehen: stumpf-matt, grau, glatt, feinporig
Phase: ß-Bor
Kristallinität: mikrokristallin
Dichte: 2,36 g/cm³

Versuch 21

Zweck: Erniedrigung des BCl_3-Dampfdrucks, Erhöhung des VCl_4-Dampfdrucks
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -15°C / 0,67 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h

Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,3%, 1,7%, 0,043%
Molverhältnis BCl_3:VCl_4 = 39,5:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: glatt,schwarz-grau
Phase: ß-Bor
Kristallinität: mikrokristallin
Dichte: 2,36 g/cm^3

Versuch 22

Zweck: Erhöhung des VCl_4-Dampfdrucks
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -53°C / 30 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98%, 1,9%, 0,062%
Molverhältnis BCl_3:VCl_4 = 31:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau-schwarz,teilweise reflektierend
Phasen: $B_{50}V_x$ + ß-Bor
Kristallinität: mikrokristallin mit einigen Kristallen von $B_{50}V_x$
Dichte: 2,36 (ß-Bor); 2,60-2,61 g/cm^3 (I-tetragonales Vanadiumborid)

Versuch 23

Zweck: Darstellung von $B_{48}C_2V_2$ durch Übernahme der Parameter von K.Polborn (69) und der Versuche 6-19
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -55°C / 26 Torr
" " " " $CHCl_3$:-62°C / 0,8 Torr
" " " " VCl_4: -22°C / 0,42 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3,$CHCl_3$ und VCl_4 je 1,2 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,8%, 1,1%, 0,036%, 0,019%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 59,5:1,9:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau-schwarz;in der Mitte glitzernd
Phase: $B_{50}C_x$
Kristallinität: mikrokristallin
Dichte: 2,41 g/cm^3

Versuch 24

Zweck: Geringe Steigerung der Tensionen von BCl_3,$CHCl_3$ und VCl_4, Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$:-60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -20°C / 0,48 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $CHCl_3$ je 1,5 l/h; durch VCl_4 1,9 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $CHCl_3$,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,8%, 1,1%, 0,038%, 0,024%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 46,7:1,6:1

Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: Mitte glitzernd, Rand stumpf-schwarz
Phase: $B_{50}C_2$
Kristallinität: Mitte mikrokristallin, Rand grobkristallin
Dichte: 2,43 g/cm^3

Versuch 25

Zweck: Übernahme der Parameter von Versuch 22 unter $CHCl_3$-Beimischung wie bei den Versuchen 6-19
Substrattemperatur: 1170°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -53°C / 30 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,6%, 1,3%, 0,042%, 0,042%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 31,2:1:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: reflektierend grau-schwarz
Phase: $B_{48}B_{0-2}C_2V_x$
Kristallinität: mikrokristallin, sehr wenige stark verzw. Kristalle
Dichte: 2,61 g/cm^3

Versuch 26

Zweck: Verbesserung von Versuch 25 durch Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1220°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -55°C / 27 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -8°C / 1.1 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,7%, 1,2%, 0,042%, 0,048%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 27,9:1:1,1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: silbrig-grau, feinporig
Phasen: mikrokristallines VB_2, ca.5%; $B_{48}C_2V_2$ Zwillingskristalle (am Rand); $B_{48}B_{1-2}C_2V_{0-1}$ Untergrund
Dichte: 2,53 g/cm^3 ($B_{48}B_{1-2}C_2V_{0-1}$ + $B_{48}C_2V_2$ - ganz wenig VB_2)
2,50 g/cm^3 " "
2,65 g/cm^3 Zwillingskristall $B_{48}C_2V_{\approx 2}$
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin; am Rand Zwillingskristalle

Versuch 27

Zweck: frisch dargestelltes VCl_4 verwendet
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -11°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,7%, 1,2%, 0,042%, 0,039%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 31:1,1:1
Pyrolysedauer: 120 min

Aussehen: grau-schwarz, silbrig-glänzend, auf einer Seite nur dünner Belag
Phase: $B_{48}B_{0-2}C_2V_{0-2}$, kein VB_2
Kristallinität: nur Zwillingskristalle auf einer Seite am Rand der Abscheidung, sonst mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,49 g/cm^3 (Bruchstück mit wenig Vanadium); 2,54 g/cm^3-2,56 g/cm^3
Analyse: 9,06 Gew% V (kolorimetrisch)
6,8-12,6 Gew% V (Mikrosonde)

Versuch 28

Zweck: Wiederholung von Versuch 27 mit kleinen Veränderungen bei gekühltem Reaktionsrohr
Substrattemperatur: 1170°C (Messung schwierig)
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -52°C / 32 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -9°C / 1,03 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,5%, 1,4%, 0,042%, 0,044%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 33:1:1,15
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau-schwarz, reflektierend
Phase: $B_{48}B_{0-2}C_2V_{0-1,5}$; $B_{48}C_2V_2$
Kristallinität: viele Zwillingskristalle auf einer Seite des Randes, sonst grobkristallin
Dichte: 2,63; 2,62; 2,66 g/cm^3 (Zwillingskristalle)
2,54 g/cm^3 (Bruchstück mit Zwillingskristall)
Analyse: Bor: 85,1% B
Kohlenstoff: 3,9% C

Versuch 29

Zweck: Wiederholung von Versuch 28 mit geringen Modifikationen
Substrattemperatur: 1170°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $CHCl_3$: -60°C / 0,95 Torr
" " " " VCl_4: -9°C / 1,03 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3, $CHCl_3$ und VCl_4 je 1,5 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% $CHCl_3$, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
98,7%, 1,2%, 0,042%, 0,044%
Molverhältnis BCl_3:$CHCl_3$:VCl_4 = 28,8:1:1,05
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau-schwarz, reflektierend, Untergrund einheitlich
Phase: $B_{48}C_2V_{1,29}$ (Zwillingskristall)
$B_{48}C_2V_{\leq 2}$; $B_{48}B_{0-2}C_2V_{0-1}$ (Untergrund)
Kristallinität: auf einer Seite des Randes viele Zwillingskristalle, Untergrund grobkristallin
Dichte: 2,69; 2,62; 2,63; 2,55 g/cm^3 (Zwillingskristalle)
2,58 g/cm^3 (grobkristallines Bruchstück)

Versuch 30

Zweck: Darstellung von I-tetragonalem Bornitrid nach Versuchsparametern von H.Schmidt (92)
Substrattemperatur: 1450°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -43°C / 58 Torr
H_2-Strömungsgeschwindigkeit durch BCl_3: 4 l/h
N_2-Strömungsgeschwindigkeit: 4 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2 im Synthesegas:
48,1%, 3,7%, 48,1%
Molverhältnis BCl_3:N_2 = 1:13
Pyrolysedauer: 95 min
Aussehen: porös;schwarz-grau;teilweise metallisch glänzend; weißer flaumiger Belag
Dichte: 2,28-2,41 g/cm³
Phasen: 1)I-tetragonales Bornitrid $B_{50}N_x$ (50%)
2)ß-Bor (25%)
3)hexagonales BN (25%)
Kristallinität: mikrokristallin

Versuch 31

Zweck: Erhöhung des BCl_3-Angebots
Substrattemperatur: 1450°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -40°C / 68 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3: 4,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 4 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2 im Synthesegas:
50,5%, 4,5%, 44,9%
Molverhältnis BCl_3:N_2 = 1:9,9
Pyrolysedauer: 180 min
Aussehen: ähnlich Versuch 30
Phase: I-tetragonales Bornitrid,hexagonales BN,ß-Bor (25%)
Kristallinität: mikrokristallin
Dichte: 2,45 g/cm³ (I-tetr.Bornitrid)

Versuch 32

Zweck: Verbesserung durch kleinere Strömungsgeschwindigkeiten
Substrattemperatur: 1400°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -42°C / 60 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3: 0,8 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,3 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2 im Synthesegas:
37%, 3%, 60%
Molverhältnis BCl_3:N_2 = 1:20
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: siehe Versuch 30
Phasen: 1)$B_{50}N_x$ 2)hex.BN kein ß-Bor mehr!
Dichte: 2,40 g/cm³

Versuch 33

Zweck: Anpassung an Darstellungsbedingungen für I-tetragonale Metallboride
Substrattemperatur: 1250°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3: 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,5 l/h

Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2 im Synthesegas:
49,1%, 1,8%, 49,1%
Molverhältnis $BCl_3:N_2$ = 1:27,3
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau,metallisch glänzend;keine weißen Fäden
Phase: I-tetragonales Bornitrid
Kristallinität: mikro-,grobkristallin
Dichte: 2,39 g/cm^3

Versuch 34

Zweck: Darstellung des ternären I-tetragonalen Borids durch Übernahme der Parameter von Versuch 33 und der Parameter der Versuche 28/29 ($BCl_3/VCl_4/CHCl_3/H_2$-System)
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " VCl_4: -12°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
65,8%, 1,2%, 32,9%, 0,037%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 32,2:882:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkelbraun,metallisch glänzend
Phase: Oberseite:I-tetragonales ternäres Borid mit wenig V
Unterseite:I-tetragonales Bornitrid
Kristallinität: Oberseite:mikro- bis grobkristallin
Unterseite:grob- bis einkristallin
Dichte: 2,46 g/cm^3 Unterseite
2,51 g/cm^3 Oberseite

Versuch 35

Zweck: Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1400°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -52°C / 32 Torr
" " " " VCl_4: -8°C / 1,1 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
78,8%, 1,5%, 19,7%, 0,06%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 24,2:328:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkelbraun-grau,metallisch glänzend
Phase: $B_{50}N_y$
Kristallinität: grobkristallin, Unterseite grob- bis einkristallin
Dichte: 2,46-2,47 g/cm^3

Versuch 36

Zweck: anderes Molverhältnis mit frisch destilliertem VCl_4
Substrattemperatur: 1400°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -45°C / 50 Torr
" " " " VCl_4: -11°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
77,9%, 2,6%, 19,5%, 0,047%

Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 54,5:415:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkelbraun-grau,metallisch glänzend;Bäumchen
Phase: Oberseite:$B_{50}N_x$ + etwas VB_2
Unterseite:$B_{50}N_x$
Kristallinität: Oberseite:mikro- bis grobkristallin,vereinzelt Bäumchen (VB_2)
Unterseite:grob- bis einkristallin
Dichte: Oberseite:2,50 g/cm^3 ($B_{50}N_x$ + wenig VB_2)

Versuch 37

Zweck: Verhinderung der VB_2-Bildung durch Absenkung der Abscheidungstemperatur
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -52°C / 32 Torr
" " " " VCl_4: -15°C / 0,67 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
78,7%, 1,7%, 19,7%, 0,034%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 48,3:57,9:1
Pyrolysedauer: 80 min
Aussehen: dunkelgrau,metallisch glänzend mit Bäumchen am Rand
Phase: a)I-tetragonales ternäres Borid: $B_{48}B_{0-2}N_xV_y$ ($y \approx 0-0,5$)
b)Bäumchen: VB_2 (1%)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,54 g/cm^3 (Bruchstück vom Rand ohne Bäumchen)

Versuch 38

Zweck: Erhöhung des N_2-Anteils
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -15°C / 0,67 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,3 l/h, durch VCl_4 1,4 l/h
N_2-Geschwindigkeit 2,6 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
32,2%, 0,9%, 46,8%, 0,02%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 46:23,40:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: schwarz,metallisch glänzend,sehr wenig Bäumchen
Phase: 1)$B_{48}B_{0-2}N_xV_y$ ($y \approx 0-1$)
2)VB_2 (mikro- bis grobkristallin) (10%)
Kristallinität: mikrokristallin,sehr wenig Bäumchen VB_2
Dichte: 2,65-2,73 g/cm^3 (1-2)

Versuch 39

Zweck: Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1300°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -15°C / 0,67 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,3 l/h, durch VCl_4 1,2 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,8 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
39,3%, 1,13%, 39,5%, 0,024%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 47:1645:1
Pyrolysedauer: 120 min

Aussehen: schwarz,metallisch glänzend,wenig Bäumchen
Phase: Oberseite:$B_{48}B_{0-2}N_xV_y$ (y≈0-0,5)
Unterseite:$B_{50}N_x$
Kristallinität: grobkristallin, VB_2 mikro- bis grobkristallin
Dichte: Oberseite:2,53 g/cm^3 (Bruchstück ohne Bäumchen)
Unterseite:2,48 g/cm^3 ($B_{50}N_{1-2}$)

Versuch 40

Zweck: Erhöhung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1400°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -15°C / 0,67 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,8 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
80,4%, 1,3%, 18,3%, 0,039%
Molverhältnis BCl_3:N_2:VCl_4 = 32:469:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: schwarz,glänzend
Phase: 1)$B_{50}N_{<2}$
2)VB_2 (rel.wenig ca.5-10%)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,55 g/cm^3 (Mischdichte aus 1 und 2)
N-Analyse: 4,1 Gew% N

Versuch 41

Zweck: Erhöhung der VCl_4-Tension
Substrattemperatur: 1400°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -2°C / 1,6 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,8 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
80,4%, 1,3%, 18,3%, 0,09%
Molverhältnis BCl_3:N_2:VCl_4 = 14:203:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: schwärzlich glänzende Kristalle,Bäumchen
Phase: 1)$B_{50}N_{<2}$
2)VB_2
Kristallinität: 1)tetragonale Kristalle + grobkristallin
2)Bäumchen + mikrokristallin
Dichte: 2,63 g/cm^3 (Mischdichte aus 1 - 2 ohne Bäumchen)

Versuch 42

Zweck: Absenkung der Substrattemperatur und der VCl_4-Tension
Substrattemperatur: 1300°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -56°C / 26 Torr
" " " " VCl_4: -11°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,8 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,75 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
80,4%, 1,25%, 18,3%, 0,051%
Molverhältnis BCl_3:N_2:VCl_4 = 24,5:359:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: schwarz,am Rand glänzend,Warzen

Phase: 1)$B_{50}N_2$
2)VB_2
Kristallinität: 1)mikro- bis einkristallin
2)mikrokristallin-grobkristallin (Warzen)
Dichte: 2,63 g/cm³ (Mischdichte aus 1 und 2 am Rand)
N-Analyse: 3,8 Gew% N (etwas zu niedrig, da VB_2 mitanalysiert werden mußte)

Versuch 43

Zweck: weitere Absenkung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -50°C / 37 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,1 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,85 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% N_2, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
73,8%, 2%, 24,1%, 0,04%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 50:603:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau, metallisch glänzend
Phase: 1)$B_{48}B_{0-1,5}N_xV_y$ ($y \approx 0,5-1,5$)
2)I-tetr.Borid mit N und V $B_{48}N_xV_y$ ($y \leq 2$)
3)sehr wenig VB_2 (ca.1%)
Kristallinität: 1+3)mikrokristallin, mit Mehrlingskristallen am Rand (2)
Dichte: 2,61 g/cm³
V-Analyse: mit Mikrosonde keine Punktmessung möglich

Versuch 44

Zweck: Wiederholung von Versuch 43 mit höherem N_2-Anteil
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -50°C / 37 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,1 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,75 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% N_2, Mol% VCl_4 im Synthesegas:
58,8%, 1,7%, 39,6%, 0.032%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 51:1258:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: grau-hellbraun, metallisch glänzend
Phase: 1)$B_{48}B_{0-2}N_xV_y$ ($y \approx 0-1$)
2)$B_{48}N_{1,5-x}V_x$ ($x < 2$)
3)sehr wenig VB_2 (ca.1%)
Kristallinität: 1+3)mikrokristallin
2)Mehrlingskristalle am Rand
Dichte: 2,61 g/cm³ (2 + etwas 1)
N-Analyse: 3,5 Gew%

Versuch 45

Zweck: weitere Steigerung des N_2-Anteils
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -50°C / 37 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,1 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 3,8 l/h

Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
40,2%, 1,1%, 58,7%, 0,022%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 51:2668:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: hellgrau,metallisch glänzend
Phase: 1)$B_{48}B_{0-2}N_{\approx 1,5}V_y$ (y≈0-1)
2)VB_2 (2%)
Kristallinität: 1)mikro- bis grobkristallin (am Rand)
2)mikrokristallin
Dichte: 2,56 g/cm³ (Mischdichte aus 1 + wenig 2)
Analyse: 3,4 Gew% N

Versuch 46

Zweck: nochmalige Steigerung der N_2-Strömungsgeschwindigkeit
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -50°C / 37 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 1,5 l/h, durch VCl_4 1,1 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
33,8%, 1,0%, 65%, 0,018%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 51:3611:1
Pyrolysedauer: 170 min
Aussehen: schwarz-grau,metallisch glänzend
Phase: 1)$B_{48}B_{0-1,5}N_{\approx 1,5}V_y$ (y≈0,5-1,5)
2)VB_2 (2%)
Kristallinität: 1)mikrokristallin,kaum grobkristalline Teile
2)mikrokristallin
Dichte: 2,56 g/cm³ (Mischdichte aus 1+2)
B-Analyse: 84 Gew%
N-Analyse: 3,5 Gew%

Versuch 47

Zweck: Bessere Kristalle durch Wiederholung von Versuch 44 mit kurzer Pyrolysedauer
Versuchsparameter: siehe Versuch 44
Pyrolysedauer: 70 min
Aussehen: sehr dünne Abscheidung,metallisch glänzend
Phase: 1)$B_{48}B_{0-2}N_yV_y$ (y≈0-1)
2)VB_2 (ca. 1%)
Kristallinität: 1)mikrokristallin,wenige grobkristalline Teile
2)mikrokristallin
Dichte: 2,55 g/cm³ 1)grobkristallin

Versuch 48

Zweck: Kristallzüchtung bei verminderten Strömungsgeschwindigkeiten mit BN-überzogener Graphitkalotte als Substrat
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -59°C / 20 Torr
" " " " VCl_4: -12°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 0,9 l/h, durch VCl_4 0,6 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,95 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
60,6%, 1,0%, 38,4%, 0,028%
Molverhältnis $BCl_3:N_2:VCl_4$ = 34,6:1371:1

Pyrolysedauer: 80 min
Aussehen: grau,metallisch glänzend
Phase: $B_{48}B_{0-2}N_xV_y$ ($y \approx 0-0,5$)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,48 g/cm^3
V-Analyse: 4 Gew% (kolorimetrisch)

Versuch 49

Zweck: Wiederholung von Versuch 48 mit höherem Anteil an VCl_4 im Synthesegas
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -59°C / 20 Torr
" " " " VCl_4: -10°C / 0,96 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und VCl_4 je 0,9 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,95 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% VCl_4 im Synthesegas:
64,9%, 0,9%, 34,2%, 0,04%
Molverhältnis BCl_3:N_2:VCl_4 = 21,5:855:1
Pyrolysedauer: 110 min
Aussehen: grau,metallisch glänzend
Phase: $B_{48}B_{0-1,5}N_xV_y$ ($y \approx 0,5-1,0$)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,54 g/cm^3
V-Analyse: 9,4 Gew% (kolorimetrisch)
N-Analyse: 3,6 Gew%

Versuch 50

Zweck: Darstellung von $B_{16}N_2Ti_2$
Substrattemperatur: 1220°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$:-24°C / 0,72 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,8 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% $TiCl_4$,Mol% N_2 im Synthesegas:
61,8%, 1,14%, 0,029%, 37%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 39,3:1276:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: hellgrau,einheitlich
Phase: $B_{48}B_{0-1,5}N_xTi_y$ ($y \approx 0,5$)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,51 g/cm^3 (Oberseite)

Versuch 51

Zweck: Erhöhung der $TiCl_4$-Tension bei Absenkung der N_2-Strömungsgeschwindigkeit
Substrattemperatur: 1200°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$:-20°C / 0,9 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,5 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
65,8%, 1,2%, 32,9%, 0,04%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 30:823:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: hellgrau,stark reflektierend

Phase: $B_{48}B_{0-1,5}N_xTi_y$ ($y \approx 0,5-1,0$)
Kristallinität: 1) grobkristallin
2) mikrokristallin
Dichte: 2,56 g/cm³ (Mischdichte aus 1+2)

Versuch 52

Zweck: Kristallzüchtung bei verminderter gesamter Strömungsgeschwindigkeit
Substrattemperatur: 1180°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -57°C / 23 Torr
" " " " $TiCl_4$: -24°C / 0,72 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,2 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1,2 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% N_2, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
66%, 1%, 33%, 0,03%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 33,3:1100:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: hellgrau, metallisch glänzend
Phase: $B_{48}B_{0-1,5}N_xTi_y$ ($y \approx 0,5-1,0$)
Kristallinität: mikro- bis grobkristallin
Dichte: 2,55 g/cm³
Boranalyse: 85,8 Gew%

Versuch 53

Zweck: Verbesserung der Abscheidung durch Substrattemperaturerhöhung und Absenkung des N_2-Angebots
Substrattemperatur: 1250°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -59°C / 20 Torr
" " " " $TiCl_4$: -20°C / 0,95 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,2 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 0,8 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% N_2, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
74,2%, 1,0%, 24,7%, 0,046%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 21:537:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkelgrau bis schwarz
Phase: 1) $B_{48}B_{0-1,5}Ti_y$ ($y \approx 0,5-1,0$)
2) TiB_2 ca. 5%
Kristallinität: 1) mikrokristallin
2) mikrokristallin
Dichte: 2,64 g/cm³ (Mischdichte aus 1+2)

Versuch 54

Zweck: Erniedrigung der Substrattemperatur
Substrattemperatur: 1150°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$: -20°C / 0,95 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1 l/h
Mol% H_2, Mol% BCl_3, Mol% N_2, Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
73,9%, 1,4%, 24,6%, 0,047%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 28,9:523:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: dunkelgrau, metallisch glänzend; am Rand Kristallstäbchen
Phase: $B_{48}B_{0-2}N_xTi_y$ ($y \approx 1,4-2,0$)

Kristallinität: grob- bis einkristallin (Zwillingskristalle)
Dichte: 2,58 g/cm^3 (Rand mit Zwillingskr.), 2,56 g/cm^3 (Rand ohne Zwillingskr.), 2,60-61 g/cm^3 (Zwillingskr.)
Analyse: Ti:12,4-13,6 Gew% Ti; zum Scheibchenrand zunehmend

Versuch 55

Zweck: Züchtung von Einkristallen
Substrattemperatur: 1275°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -54°C / 28 Torr
" " " " $TiCl_4$:-20°C / 0,95 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
73,9%, 1,4%, 24,6%, 0,047%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 28,9:523:1
Pyrolysedauer: 120 min
Aussehen: schwarz,Bäumchen,Nadeln und Fächer
Phase: 1)$B_{48}B_{0-2}N_xTi_y$ (y≈1,4-1,8)
2)TiB_2
Kristallinität: 1 und 2: grobkristallin mit Mehrlingskristallen
Dichte: 2,57 g/cm^3 (Mischdichte aus 1+2)

Versuch 56

Zweck: Züchtung längerer Kristalle
Substrattemperatur: 1160°C
Versuchsparameter siehe Versuch 54
Pyrolysedauer: 260 min
Aussehen: hellgrau-metallisch
Phase: Oberseite:$B_{48}B_{0-1}N_{1,5}Ti_{1,2-1,8}$
Unterseite:$B_{48}B_2N_x$
Kristallinität: grobkristallin,am Rand Zwillingskristalle
Dichte: 2,55 g/cm^3 (grobkristallin Oberseite)
2,45 g/cm^3 (Unterseite)
Analyse: N 3,6 Gew%
Ti 10,2 Gew%

Versuch 57

Zweck: Wiederholung von Versuch 56 mit geringer Modifikation
Substrattemperatur: 1160°C
Temp. und Dampfdruck des BCl_3: -53°C / 30 Torr
" " " " $TiCl_4$:-20°C / 0,95 Torr
H_2-Geschwindigkeit durch BCl_3 und $TiCl_4$ je 1,5 l/h
N_2-Geschwindigkeit: 1 l/h
Mol% H_2,Mol% BCl_3,Mol% N_2,Mol% $TiCl_4$ im Synthesegas:
73,9%, 1,5%, 24,6%, 0,047%
Molverhältnis BCl_3:N_2:$TiCl_4$ = 31:523:1
Pyrolysedauer: 240 min
Aussehen: dunkelgrau-metallisch
Phase: $B_{48}B_{0-1,5}N_{1,5}Ti_{1,2-1,8}$
Kristallinität: grob- bis einkristallin,Mitte Einkristalle,am Rand Mehrlingskristalle
Dichte: 2,58 g/cm^3 (Rand), 2,52 (grobkr.), 2,54 g/cm^3 (Einkristall)

11. Anhang

11.1. Tabellen der beobachteten $|F_o|$ und berechneten $|F_c|$ Strukturamplituden

Es sind die 10(FO) und 10(FC) Werte angegeben.

Tabelle 36 $|F_o|$ und $|F_c|$ des I-tetragonalen Titan-Borid-Carbids $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	1	0	410	436	1	4	1	373	352	0	2	2	191	183	5	8	2	122	114	4	8	3	116	112
0	2	0	69	53	2	4	1	28	2	1	2	2	37	26	6	8	2	68	92	0	9	3	137	116
2	2	0	268	274	3	4	1	184	189	2	2	2	277	271	1	9	2	187	180	1	9	3	181	157
1	3	0	404	409	4	4	1	69	75	1	3	2	320	315	3	9	2	124	134	1	1	4	177	172
3	3	0	405	407	0	5	1	333	347	2	3	2	82	67	4	9	2	132	137	0	2	4	265	259
0	4	0	249	250	1	5	1	56	52	3	3	2	248	249	0	10	2	123	106	1	2	4	92	73
2	4	0	339	341	2	5	1	281	235	0	4	2	312	320	0	1	3	234	226	2	2	4	199	205
4	4	0	438	439	4	5	1	79	100	1	4	2	97	89	1	1	3	211	109	1	3	4	155	153
1	5	0	224	235	1	6	1	44	48	2	4	2	241	251	1	2	3	132	116	3	3	4	85	100
3	5	0	242	236	2	5	1	62	70	3	4	2	209	209	2	2	3	48	47	0	4	4	234	237
5	5	0	330	310	3	6	1	230	249	4	4	2	217	222	0	3	3	94	100	2	4	4	118	126
0	6	0	119	113	5	5	1	169	171	1	5	2	223	241	1	3	3	318	320	3	4	4	138	124
2	6	0	552	543	6	5	1	57	53	2	5	2	238	297	2	3	3	131	144	4	4	4	57	30
4	6	0	45	38	0	7	1	54	54	3	5	2	180	187	3	3	3	295	324	1	5	4	169	176
6	6	0	253	246	1	7	1	43	38	4	5	2	65	62	1	4	3	71	57	2	5	4	144	116
1	7	0	233	225	2	7	1	123	124	5	5	2	189	186	3	4	3	133	149	3	5	4	115	133
3	7	0	98	89	4	7	1	121	110	0	6	2	70	59	4	4	3	90	87	4	5	4	63	42
5	7	0	216	201	5	7	1	71	75	1	6	2	143	139	1	5	3	56	39	0	6	4	255	255
7	7	0	331	292	6	7	1	203	205	2	6	2	290	308	2	5	3	94	104	1	6	4	64	34
0	8	0	320	291	7	7	1	46	24	3	6	2	127	131	4	5	3	151	162	3	6	4	50	33
2	8	0	161	154	3	8	1	156	147	4	6	2	99	104	5	5	3	56	29	4	6	4	162	187
4	8	0	147	133	2	8	1	42	20	5	6	2	44	31	1	6	3	126	137	5	6	4	46	29
6	8	0	82	79	3	8	1	185	198	6	6	2	194	205	2	6	3	56	38	1	7	4	102	90
1	9	0	342	316	4	8	1	78	79	1	7	2	166	155	3	6	3	72	60	2	7	4	142	116
3	9	0	116	115	0	9	1	45	34	2	7	2	132	129	4	6	3	45	20	3	7	4	186	183
0	10	0	117	104	1	9	1	44	87	3	7	2	146	156	5	6	3	67	68	0	1	5	57	56
2	10	0	121	115	2	9	1	113	108	4	7	2	62	54	6	6	3	54	48	1	2	5	56	55
0	1	1	255	241	3	9	1	122	124	5	7	2	151	173	0	7	3	130	115	2	2	5	85	58
1	1	1	264	266	4	9	1	115	110	6	7	2	89	87	2	7	3	87	98	0	3	5	96	104
1	2	1	217	212	0	4	1	54	52	7	7	2	95	167	3	7	3	60	45	1	3	5	49	25
0	3	1	125	127	1	10	1	51	74	0	8	2	184	171	0	7	3	85	87	2	3	5	98	103
1	3	1	322	323	2	10	1	121	119	2	8	2	144	145	1	8	3	132	101	3	3	5	127	128
2	3	1	95	100	3	10	1	46	31	3	8	2	86	68	2	8	3	52	40	0	5	5	78	65
3	3	1	215	212	1	1	2	323	292	4	8	2	141	163	3	8	3	49	25	1	5	5	42	27
3	5	5	69	70	1	0	6	231	232															

Tabelle 37 $|F_o|$ und $|F_c|$ des I-tetragonalen Vanadium-Borid-Carbids $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	1	0	319	353	0	1	1	159	141	1	10	1	56	45	2	7	2	126	131	0	3	3	47	56
0	2	0	210	157	1	1	1	285	272	2	10	1	120	142	3	7	2	106	104	1	3	3	376	329
2	2	0	191	191	1	2	1	149	138	0	11	1	83	103	5	7	2	119	122	2	3	3	94	101
1	3	0	311	313	0	3	1	74	66	1	1	2	227	219	6	7	2	91	101	3	3	3	362	330
3	3	0	307	317	1	3	1	357	319	0	2	2	103	103	7	7	2	113	117	1	4	3	28	20
0	4	0	160	164	2	3	1	31	30	2	2	2	217	216	0	8	2	125	126	3	4	3	121	113
2	4	0	241	268	3	3	1	245	271	1	3	2	250	248	2	8	2	76	78	4	4	3	87	85
4	4	0	389	377	1	4	1	329	298	2	3	2	71	63	3	8	2	54	56	0	5	3	44	36
1	5	0	137	156	3	4	1	140	135	3	3	2	197	183	4	8	2	114	131	2	5	3	64	62
3	5	0	185	171	4	5	1	336	306	0	4	2	280	254	5	8	2	126	123	4	5	3	148	138
5	5	0	266	265	2	5	1	238	228	1	4	2	92	102	6	8	2	40	47	5	5	3	34	37
0	6	0	189	175	4	5	1	146	160	2	4	2	166	178	1	9	2	137	131	1	6	3	101	104
2	6	0	500	485	1	6	1	89	108	3	4	2	236	209	2	9	2	69	62	3	6	3	34	28
6	6	0	179	179	3	6	1	207	203	4	4	2	160	176	3	9	2	86	87	5	6	3	46	42
1	7	0	144	167	5	6	1	100	117	1	5	2	180	178	4	9	2	133	141	6	6	3	42	56
5	7	0	149	135	2	7	1	70	58	2	5	2	323	291	5	9	2	56	46	0	7	3	96	102
7	7	0	267	235	4	7	1	71	95	3	5	2	115	127	0	10	2	75	65	2	7	3	48	55
0	8	0	295	237	6	7	1	147	152	5	5	2	154	136	2	10	2	83	82	5	7	3	112	111
2	8	0	86	72	1	8	1	101	101	1	6	2	167	164	3	10	2	73	60	1	8	3	63	73
4	8	0	110	93	3	8	1	157	146	2	6	2	252	260	4	10	2	46	51	4	8	3	126	118
1	9	0	256	263	4	8	1	63	81	3	6	2	161	147	0	1	3	165	170	0	9	3	84	90
3	9	0	52	61	1	9	1	95	94	4	6	2	56	44	1	1	3	200	169	1	9	3	179	174
0	10	0	66	79	2	9	1	93	85	6	6	2	148	146	1	2	3	78	79	2	9	3	50	40
2	10	0	63	79	3	9	1	100	118	1	7	2	125	105	2	2	3	32	41	3	9	3	182	170
4	10	0	63	48	4	9	1	72	76															

Tabelle 38 $|F_o|$ und $|F_c|$ des I-tetragonalen Titan-Borid-Nitrids $(B_{12})_4N_{1,46}Ti_{1,22}$ $(P4_2/nnm)$

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
1	1	0	311	312	1	4	1	272	269	0	0	2	563	614	3	8	2	59	49	3	7	3	43	35
0	2	0	188	172	3	4	1	109	110	1	1	2	146	170	4	8	2	83	91	5	7	3	73	76
2	2	0	187	160	4	4	1	62	60	0	2	2	81	75	5	8	2	81	92	1	8	3	48	45
1	3	0	287	285	0	5	1	273	267	1	2	2	40	22	6	8	2	28	38	2	8	3	43	34
3	3	0	282	287	1	5	1	60	53	2	2	2	159	157	1	9	2	103	99	3	8	3	18	21
0	4	0	166	143	2	5	1	207	197	1	3	2	186	204	2	9	2	42	45	4	8	3	87	84
2	4	0	250	235	4	5	1	121	145	2	3	2	67	63	3	9	2	61	65	0	9	3	65	60
4	4	0	326	338	1	6	1	107	103	3	3	2	146	145	4	9	2	83	98	1	9	3	122	124
1	5	0	144	137	2	6	1	60	62	0	4	2	221	203	0	10	2	44	50	2	9	3	25	19
3	5	0	152	153	3	6	1	154	167	1	4	2	99	92	0	1	3	109	119	0	0	4	283	346
5	5	0	208	222	5	6	1	85	92	2	4	2	153	151	1	1	3	152	155	1	1	4	61	69
0	6	0	151	165	6	6	1	46	55	3	4	2	199	192	1	2	3	42	32	0	2	4	131	164
2	6	0	407	426	1	7	1	48	33	4	4	2	134	130	2	2	3	40	37	1	2	4	54	59
4	6	0	16	35	2	7	1	64	51	1	5	2	145	144	0	3	3	29	14	2	2	4	99	100
6	6	0	130	152	3	7	1	35	34	2	5	2	252	256	1	3	3	283	293	1	3	4	57	69
1	7	0	131	138	4	7	1	59	65	3	5	2	106	97	2	3	3	55	56	2	3	4	16	10
3	7	0	43	36	5	7	1	57	68	4	5	2	46	48	3	3	3	267	285	3	3	4	32	26
5	7	0	109	117	6	7	1	110	132	5	5	2	105	99	1	4	3	38	27	0	4	4	136	132
7	7	0	157	185	7	7	1	11	21	1	6	2	139	135	3	4	3	66	70	1	4	4	35	32
0	8	0	189	198	1	8	1	81	79	2	6	2	209	204	4	4	3	75	68	2	4	4	48	51
2	8	0	82	72	2	8	1	31	22	3	6	2	117	123	0	5	3	58	52	3	4	4	106	99
4	8	0	67	73	3	8	1	113	117	4	6	2	41	35	1	5	3	47	42	4	4	4	47	43
6	8	0	22	30	4	8	1	57	62	5	6	2	24	23	2	5	3	41	28	1	5	4	90	91
1	9	0	197	218	5	8	1	22	30	6	6	2	105	109	3	5	3	34	29	2	5	4	102	89
3	9	0	49	52	6	8	1	9	0	1	7	2	83	76	4	5	3	99	95	3	5	4	54	48
5	9	0	21	43	0	9	1	14	22	2	7	2	100	100	5	5	3	36	29	4	5	4	29	26
0	10	0	57	65	1	9	1	74	74	3	7	2	81	79	1	6	3	61	61	5	5	4	25	17
2	10	0	54	63	2	9	1	64	62	4	7	2	37	30	2	6	3	39	32	0	6	4	171	164
0	1	1	115	122	3	9	1	77	92	5	7	2	90	94	4	6	3	24	11	1	6	4	40	32
1	1	1	251	252	4	9	1	53	61	6	7	2	63	76	5	6	3	25	19	2	6	4	68	63
1	2	1	108	108	5	9	1	36	49	7	7	2	83	88	6	6	3	40	40	3	6	4	39	28
2	2	1	39	22	1	10	1	29	33	0	8	2	102	89	0	7	3	60	57	4	6	4	101	103
1	3	1	345	314	2	10	1	76	102	1	8	2	33	23	1	7	3	31	22	5	6	4	32	23
3	3	1	220	203	3	10	1	6	12	2	8	2	75	66	2	7	3	41	31	1	7	4	34	26

Fortsetzung Tabelle 38

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
2	7	4	95	89	0	3	5	36	41	1	4	5	68	69	1	5	5	24	20	1	6	5	96	95
3	7	4	92	91	1	3	5	25	13	3	4	5	21	17	2	5	5	57	55	0	0	6	216	211
1	1	5	26	25	2	3	5	40	44	0	5	5	68	90	3	5	5	50	46	1	1	6	46	53
2	2	5	41	56	3	3	5	92	90															

Tabelle 39 $|F_o|$ und $|F_c|$ des I-tetragonalen Titan-Borid-Nitrids $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}Ti_{1,27}$ ($P\bar{4}2m$)

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
0	1	0	33	30	2	8	0	79	73	-4	5	1	121	128	6	7	1	114	119	2	2	2	144	155
1	1	0	299	290	3	8	0	21	35	-3	5	1	28	16	-5	8	1	21	21	-3	3	2	143	140
0	2	0	181	167	4	8	0	64	57	-2	5	1	205	191	-4	8	1	56	54	-2	3	2	65	59
1	2	0	50	48	6	8	0	21	26	-1	5	1	58	62	-3	8	1	108	103	-1	3	2	180	182
2	2	0	180	167	0	9	0	17	22	0	5	1	264	271	-1	8	1	79	70	0	3	2	25	26
0	3	0	31	33	1	9	0	190	179	1	5	1	59	4	2	8	1	20	25	1	3	2	175	183
1	3	0	275	278	3	9	0	47	55	2	5	1	202	194		8	1	81	78	2	3	2	63	61
2	3	0	41	38	5	9	0	20	24	3	5	1	27	17	3	8	1	114	110	3	3	2	137	150
3	3	0	271	267	0	10	0	55	65	4	5	1	114	136	4	8	1	56	57	-4	4	2	129	127
0	4	0	159	145	2	10	0	52	58	5	5	1	32	25	5	8	1	22	19	-3	4	2	189	175
1	4	0	37	38	0	0	1	36	29	-6	6	1	45	56	-5	9	1	35	45	-2	4	2	148	145
2	4	0	240	239	-1	1	1	254	259	-5	6	1	80	75	-4	9	1	49	60	-1	4	2	94	87
3	4	0	26	21	0	1	1	113	136	-4	6	1	29	19	-3	9	1	74	88	0	4	2	211	191
4	4	0	313	325	1	1	1	238	259	-3	6	1	149	159	-2	9	1	62	71	1	4	2	94	90
0	5	0	14	24	-2	2	1	39	38	-2	6	1	59	58	-1	9	1	74	66	2	4	2	144	143
1	5	0	139	137	-1	2	1	107	103	-1	6	1	104	103	0	9	1	14	16	3	4	2	189	178
2	5	0	33	31	1	2	1	104	114	0	6	1	19	5	1	9	1	71	69	4	4	2	126	125
3	5	0	147	147	2	2	1	39	38	1	6	1	106	93	2	9	1	65	68	-5	5	2	99	97
4	5	0	19	12	-3	3	1	216	204	2	6	1	59	61	3	9	1	78	84	-4	5	2	44	48
5	5	0	200	226	-2	3	1	71	53	3	6	1	154	159	4	9	1	54	54	-3	5	2	102	98
0	6	0	145	173	-1	3	1	339	310	4	6	1	28	29	5	9	1	35	48	-2	5	2	243	239
1	6	0	33	30	0	3	1	75	59	5	6	1	35	38	-2	10	1	75	83	-1	5	2	139	136
2	6	0	391	398	1	3	1	337	309	6	6	1	45	53	-1	10	1	28	37	1	5	2	139	136
4	6	0	15	39	3	3	1	215	206	-6	7	1	101	114	0	10	1	16	25	2	5	2	239	236
5	6	0	21	17	-4	4	1	61	62	-5	7	1	55	53	1	10	1	28	28	3	5	2	100	96
6	6	0	125	155	-3	4	1	107	115	-4	7	1	55	55	2	10	1	75	80	4	5	2	44	45
0	7	0	35	42	-2	4	1	39	35	-3	7	1	35	35	0	0	2	537	610	5	5	2	101	94
1	7	0	126	137	-1	4	1	268	264	-2	7	1	62	59	-1	1	2	143	157	-6	6	2	97	102
3	7	0	41	42	0	4	1	41	46	-1	7	1	47	46	0	1	2	29	21	-5	6	2	23	24
5	7	0	105	104	1	4	1	266	267	1	7	1	47	48	1	1	2	135	161	-4	6	2	39	24
6	7	0	15	27	2	4	1	38	35	2	7	1	64	50	-2	2	2	152	161	-3	6	2	111	110
7	7	0	151	165	3	4	1	108	107	3	7	1	33	38	-1	2	2	39	29	-2	6	2	197	186
0	8	0	182	204	4	4	1	61	60	4	7	1	60	62	0	2	2	77	76	-1	6	2	133	133
1	8	0	27	21	-5	5	1	33	25	5	7	1	56	60	1	2	2	37	31	1	6	2	133	130

Fortsetzung 39

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
2	6	2	202	191	-2	9	2	40	48	-3	5	3	33	36	-1	5	3	46	46	-4	5	4	28	26
3	6	2	113	107	-1	9	2	98	84	-2	5	3	41	31	0	8	3	15	17	-3	5	4	51	52
4	6	2	39	33	0	9	2	13	16	-1	5	3	47	46	1	8	3	48	57	-2	5	4	97	85
5	6	2	24	27	1	9	2	100	88	0	5	3	57	45	2	8	3	44	31	-1	5	4	86	84
6	6	2	103	100	2	9	2	40	51	1	5	3	45	49	4	8	3	93	76	0	5	4	21	10
-6	7	2	55	66	3	9	2	60	65	2	5	3	39	37	-2	9	3	22	24	1	5	4	84	82
-5	7	2	82	84	4	9	2	83	84	3	5	3	34	33	-1	9	3	116	104	2	5	4	95	82
-4	7	2	35	38	0	10	2	42	45	4	5	3	98	99	0	9	3	64	57	3	5	4	50	51
-3	7	2	75	80	0	0	3	42	56	5	5	3	36	22	1	9	3	123	108	4	5	4	27	23
-2	7	2	94	92	-1	1	3	15[illegible]	155	-6	6	3	37	45	2	9	3	26	16	5	5	4	24	32
-1	7	2	78	80	0	1	3	107	115	-5	6	3	25	38	0	0	4	267	329	-5	6	4	30	29
0	7	2	23	26	1	1	3	144	151	-4	6	3	23	20	-1	1	4	55	69	-4	6	4	94	90
1	7	2	79	72	-2	2	3	40	43	-3	6	3	22	28	1	1	4	59	64	-3	6	4	36	30
2	7	2	96	96	-1	2	3	42	22	-2	6	3	39	30	-2	2	4	95	102	-2	6	4	64	62
3	7	2	80	75	0	2	3	26	19	-1	6	3	61	78	-1	2	4	52	51	-1	6	4	38	36
4	7	2	35	40	1	2	3	40	36	0	6	3	27	19	0	2	4	124	158	0	6	4	161	151
5	7	2	90	83	2	2	3	38	46	1	6	3	59	66	1	2	4	51	48	1	6	4	37	33
6	7	2	53	70	-3	3	3	263	264	2	6	3	39	34	2	2	4	91	97	2	6	4	64	65
7	7	2	79	90	-2	3	3	56	56	3	6	3	22	12	-3	3	4	29	40	3	6	4	37	27
-6	8	2	24	34	-1	3	3	284	284	4	6	3	25	19	-2	3	4	15	25	4	6	4	97	90
-5	8	2	72	83	0	3	3	27	20	5	6	3	25	25	-1	3	4	55	51	5	6	4	31	28
-4	8	2	75	73	1	3	3	271	280	6	6	3	42	42	1	3	4	53	49	-3	7	4	84	81
-3	8	2	54	48	2	3	3	52	54	-5	7	3	66	68	2	3	4	15	24	-2	7	4	89	82
-2	8	2	70	75	3	3	3	261	269	-3	7	3	40	43	3	3	4	31	49	-1	7	4	32	15
-1	8	2	32	20	-4	4	3	74	63	-2	7	3	39	38	-4	4	4	44	46	1	7	4	31	20
0	8	2	98	91	-3	4	3	66	62	-1	7	3	31	28	-3	4	4	102	85	2	7	4	91	85
1	8	2	31	23	-2	4	3	34	35	0	7	3	59	46	-2	4	4	45	44	3	7	4	89	82
2	8	2	73	66	0	4	3	17	10	1	7	3	30	31	-1	4	4	34	48	-1	1	5	24	24
3	8	2	58	45	1	4	3	37	34	2	7	3	41	36	0	4	4	128	121	1	1	5	23	26
4	8	2	53	71	2	4	3	32	34	3	7	3	43	46	1	4	4	32	50	-2	2	5	37	36
5	8	2	83	87	3	4	3	64	57	4	7	3	14	8	2	4	4	45	43	0	2	5	12	20
6	8	2	29	30	4	4	3	73	59	5	7	3	77	65	3	4	4	98	89	2	2	5	36	38
-4	9	2	74	88	-5	5	3	35	20	-4	8	3	76	73	4	4	4	44	49	-3	3	5	85	72
-3	9	2	56	60	-4	5	3	97	92	-2	8	3	41	29	-5	5	4	23	38	-2	3	5	36	47

Fortsetzung 39

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-1	3	5	23	20	-3	4	5	19	24	3	4	5	19	28	1	5	5	79	82	0	6	5	15	4
0	3	5	32	29	-2	4	5	14	11	4	4	5	13	20	1	5	5	22	26	1	6	5	85	76
1	3	5	22	19	-1	4	5	61	67	-3	5	5	43	38	2	5	5	51	41	0	0	6	192	183
2	3	5	34	50	0	4	5	10	12	-2	5	5	51	43	3	5	5	45	35	-1	1	6	37	49
3	3	5	80	75	1	4	5	60	65	-1	5	5	22	27	-1	6	5	85	76	1	1	6	43	47
-4	4	5	18	18	2	4	5	13	12															

11.2. Tabellen der ϑ- und d-Werte aller dargestellten Phasen

Tabelle 40 Hexagonales Bornitrid mit diffusen Banden; Literaturdaten von bei 2050°C rekristallisiertem Bornitrid (Pulverdaten) (100)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
10	12,9 13,4	3,45 3,32	3,33	100	0 0 2
2	20,6 21,1	2,20 2,14	2,17	15	1 0 0
-	-	-	2,06	6	1 0 1
1	25,1 25,5	1,82 2,14	1,817	13	1 0 2
-	-	-	1,667	6	0 0 4
-	-	-	1,552	1	1 0 3
-	-	-	1,322	3	1 0 4
2	37,4 37,9	1,27 1,25	1,253	6	1 1 0
-	-	-	1,173	8	1 1 2

Tabelle 41 ß-rhomboedrisches Bor (Pulverdaten)
Literaturwerte aus Einkristalldaten (160)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$[Å]	$d_{Lit.}$[Å]	$I_{Lit.}$	h k l_{rh}	H K.L_{hex}
-	-	-	8,806	1	1 0 0	1 0.1
6	5,7	7,755	7,937	40	1 1 1	0 0.3
-	-	-	7,415	24	1 1 0	0 1.2
-	-	-	5,472	21	1 0 $\bar{1}$	1 1.0
10	8,7	5,092	5,041	100	2 1 1	1 0.4
5	9,45	4,695	4,648	56	1 1 $\bar{1}$	0 2.1
5	9,8	4,525	4,505	28	2 1 0	1 1.3
7	10,15	4,375	4,403	18	2 0 0	2 0.2
-	-	-	4,255	25	2 2 1	0 1.5
3	11,3	3,931	3,969	17	2 2 2	0 0.6
3	12,0	3,705	3,708	23	2 2 0	0 2.4
2	12,5	3,559	3,542	28	2 0 $\bar{1}$	2 1.1
-	-	-	3,430	17	2 1 1	1 2.2
-	-	-	3,359	2	3 1 1	2 0.5
-	-	-	3,213	1	3 2 1	1 1.6
-	-	-	3,202	1	3 2 2	1 0.7
-	-	-	3,159	1	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3 0.0
-	-	-	3,074	6	3 1 0	2 1.4
-	-	-	2,935	8	{3 0 0 {2 2 $\bar{1}$	3 0.3 0 3.3
4	15,5	2,882	2,863	19	3 2 0	1 2.5
3	15,8	2,829	2,840	7	3 3 2	0 1.8
-	-	-	2,763	6	3 3 $\bar{1}$	0 2.7
-	-	-	2,736	9	2 0 $\bar{2}$	2 2.0
-	-	-	2,646	9	3 3 3	0 0.9
-	-	-	2,613	17	2 1 $\bar{2}$	1 3.1
-	-	-	2,587	8	3 1 $\bar{1}$	2 2.3
-	-	-	2,567	8	3 0 1	3 1.2
6	17,7	2,533	2,520	12	4 2 2	2 0.8
-	-	-	2,472	21	{4 1 1 {3 3 0	3 0.6
5	18,2	2,466	2,467	8	4 2 1	2 1.7
6	18,7	2,402	2,405	17	3 2 $\bar{1}$	1 3.4
-	-	-	2,382	9	4 3 1	1 1.9

Tabelle 42 Titandiborid (TiB_2) (Pulverdaten)
Literaturwerte aus Diffraktometermessung (161)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
-	-	-	3,22	20	0 0 1
5	17,0	2,635	2,62	60	1 0 0
10	22,25	2,036	2,033	100	1 0 1
-	-	-	1,613	13	0 0 2
3	30,45	1,521	1,514	19	1 1 0
2	33,9	1,381	1,374	15	1 0 2
			1,370	10	1 1 1
-	-	-	1,311	7	2 0 0
2	39,2	1,219	1,215	14	2 0 1

Tabelle 43 Vanadiumdiborid (VB_2) (Pulverdaten)
Literaturwerte aus Diffraktometermessung (162)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
1	14,5	3,076	3,05	25	0 0 1
6	17,2	2,605	2,59	70	1 0 0
10	22,95	1,977	1,976	100	1 0 1
-	-	-	1,527	7	0 0 2
3	30,9	1,500	1,497	20	1 1 0
-	-	-	1,345	7	1 1 1
1	35,6	1,323	1,316	11	1 0 2
-	-	-	1,298	8	2 0 0
2	40,0	1,198	1,194	12	2 0 1

Tabelle 44 I-tetragonales Borcarbid $B_{50}C_2$ (Pulverdaten)
Literaturwerte aus Guinierdaten (56)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	d_{beob} [Å]	d_{Lit} [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
9	10,0	4,436	4,39	13	1 0 1
			4,37	70	2 0 0
8	11,2	3,966	3,92	85	1 1 1
2	14,3	3,118	3,09	20	2 1 1
-	-	-	2,755	8	3 1 0
6	17,7	2,533	2,539	50	0 0 2
			2,522	25	3 0 1
10	18,5	2,428	2,429	100	3 1 1
3	20,5	2,199	2,183	30	3 2 1
-	-	-	2,130	5	2 1 1
-	-	-	2,062	10	3 3 0
2	23,2	1,955	1,9517	25	4 1 1
					4 2 0
2	23,8	1,909	1,9050	20	3 3 1
-	-	-	1,8692	10	3 1 2
-	-	-	1,7530	7	3 2 2
2	27,7	1,657	1,6537	12	4 0 2
			1,6507	20	4 3 1
					5 0 1
3	28,1	1,635	1,6334	15	1 1 3

Tabelle 45 I-tetragonales Bornitrid $B_{50}N_x$ (Pulverdaten)
Literaturwerte für $B_{50}N_{1,81}$ aus Guinierdaten (92)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
1	7,2	6,194	-	-	1 1 0
8	10,2	4,350	4,366	5	0 1 1
			4,300	7	0 2 0
8	11,4	3,897	3,897	8	1 1 1
2	14,5	3,076	3,070	6	1 2 1
-	-	-	2,717	2	1 3 0
7	17,5	2,562	2,551	7	0 0 2
-	-	-	2,503	5	0 3 1
10	18,6	2,415	2,400	10	1 3 1
3	20,7	2,179	2,161	6	2 3 1
-	-	-	2,137	2	1 2 2
-	-	-	2,027	2	3 3 0
-	-	-	1,955	1	2 2 2
1	23,6	1,924	1,929	3	1 4 1
2	24,0	1,894	1,888	4	3 3 1
-	-	-	1,862	2	1 3 2
1	26,1	1,751	1,745	2	2 3 2
-	-	-	1,677	2	0 1 3
2	28,0	1,645	1,641	3	1 1 3
2	28,1	1,635	1,631	6	0 5 1
					3 4 1

Tabelle 46 I-tetragonales Titanborid $B_{50}Ti_x$ (Pulverdaten) Literaturwerte für $(B_{12})_4B_2Ti_{1,87}$ aus Einkristall-Daten (69)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
10	7,0	6,320	6,249	100	1 1 0
5	10,0	4,436	4,418	4	2 0 0
			4,402	42	0 1 1
5	11,3	3,931	3,937	28	1 1 1
3	14,3	3,118	3,122	21	2 2 0
			3,116	20	2 1 1
6	15,9	2,811	2,793	38	3 1 0
7	17,6	2,547	2,543	4	3 0 1
			-	-	0 0 2
4	18,4	2,440	2,444	22	3 1 1
4	19,2	2,342	2,348	75	1 1 2
2	20,5	2,199	2,207	11	4 0 0
			2,200	2	3 2 1
			2,197	24	2 0 2
1	21,6	2,092	2,081	24	3 3 0
3	23,0	1,971	1,974	18	4 2 0
			1,973	29	4 1 1
			1,967	37	2 2 2
1	23,7	1,916	-	-	3 3 1
3	24,2	1,879	1,875	37	3 1 2
-	-	-	1,763	2	3 2 2
-	-	-	1,732	6	5 1 0
6	27,65	1,661	1,666	6	4 3 1
			1,666	19	5 0 1
			1,663	21	4 0 2
			1,660	52	1 0 3
4	28,2	1,630	1,639	5	5 3 0
			1,635	3	4 1 2
			1,630	41	1 1 3

Tabelle 47 I-tetragonales Vanadiumborid $B_{50}V_x$ (Pulverdaten) Literaturwerte für $(B_{12})_4B_2V_{1,53}$ aus Einkristalldaten (69)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	$d_{Lit.}$ [Å]	$I_{Lit.}$	h k l
10	7,0	6,320	6,239	100	1 1 0
4	10,1	4,392	4,414	8	2 0 0
			4,397	50	0 1 1
6	11,25	3,952	3,932	46	1 1 1
1	14,3	3,118	3,117	17	2 2 0
			3,112	16	2 1 1
3	16,0	2,794	2,771	32	3 1 0
5	17,5	2,562	2,538	4	3 0 1
			-	-	0 0 2
7	18,35	2,449	2,443	75	3 1 1
1	19,15	2,350	2,347	50	1 1 2
-	-	-	2,205	9	4 0 0
			2,204	19	3 2 1
			2,197	2	2 0 2
2	21,7	2,083	2,078	21	3 3 0
8	22,95	1,977	1,972	17	4 2 0
			1,970	29	4 1 1
			1,966	17	2 2 2
-	-	-	1,923	11	3 3 1
1	24,2	1,879	1,875	18	3 1 2
-	-	-	1,760	3	3 2 2
-	-	-	1,729	8	5 1 0
2	27,6	1,663	1,664	6	4 3 1
			1,664	23	5 0 1
			1,663	19	4 0 2

Tabelle 48 I-tetragonales Titan-Borid-Carbid $(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$ (Werte aus AED-Daten) und I-tetragonales Vanadium-Borid-Carbid $(B_{12})_4C_2V_{1,29}$ (Werte aus Einkristalldaten)

$(B_{12})_4C_2Ti_{1,86}$						$(B_{12})_4C_2V_{1,29}$		
$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	h	k	l	$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]
100,0	7,05	6,2810	1	1	0	100	7,1	6,263
2,2	10,00	4,4394	2	0	0	30	10,0	4,429
28,7	10,10	4,3959	1	0	1	43	10,1	4,400
32,3	11,29	3,9377	1	1	1	97	11,3	3,941
21,7	14,22	3,1383	2	2	0	17	14,3	3,131
15,7	14,29	3,1232	2	1	1	16	14,3	3,121
44,0	15,94	2,8070	3	1	0	39	16,0	2,801
3,9	17,56	2,5552	3	0	1	3	17,6	2,551
23,1	18,30	2,4552	3	1	1	62	18,3	2,452
20,7	19,18	2,3465	1	1	2	41	19,1	2,351
12,0	20,32	2,2199	4	0	0	8	20,4	2,214
1,9	20,38	2,2137	3	2	1	1	20,4	2,211
4,0	20,53	2,1982	2	0	2	6	20,5	2,201
29,5	21,62	2,0923	3	3	0	26	21,7	2,088
20,0	22,85	1,9852	4	2	0	15	22,9	1,981
21,6	22,90	1,9811	4	1	1	58	22,9	1,978
11,0	23,04	1,9697	2	2	2	18	23,0	1,972
8,4	23,50	1,9333	3	3	1	20	23,5	1,930
1,7	24,22	1,8791	3	1	2	21	24,2	1,881
1	25,91	1,7628	3	2	2	2	25,9	1,766
6,9	26,28	1,7411	5	1	0	4	26,3	1,737
12,9	27,39	1,6757	5	0	1	30	27,5	1,672
4,6	27,40	1,6751	4	3	1	5	27,5	1,672
6,0	27,52	1,6684	4	0	2	20	27,5	1,670
1,8	27,73	1,6568	1	0	3	21	27,7	1,660
1	28,05	1,6380	4	1	2	2	28,0	1,641
4,7	28,25	1,6287	1	1	3	22	28,2	1,632
5,5	28,56	1,6125	3	3	2	9	28,5	1,613
23,2	29,42	1,5694	4	4	0	28	29,5	1,566
9,2	29,46	1,5675	5	2	1	14	29,5	1,564
4,1	29,58	1,5617	4	2	2	6	29,6	1,563
1,2	29,78	1,5521	2	1	3	2	29,7	1,555
6,7	30,42	1,5225	5	3	0	6	30,5	1,519
1,6	31,39	1,4801	6	0	0	6	31,5	1,476
5,5	32,04	1,4531	4	3	2	11	32,0	1,454
4,6	32,23	1,4455	3	1	3	32	32,2	1,448
2,7	32,51	1,4344	5	1	2	5	32,5	1,435
31,0	33,31	1,4038	6	2	0	39	33,4	1,400
–	–	–	6	1	1	2	33,4	1,400
1,2	33,65	1,3912	3	2	3	2	33,6	1,393
4,0	33,93	1,3811	5	2	2	18	33,9	1,382

Tabelle 49 I-tetragonales Titan Borid-Nitrid $(B_{12})_4B_{0,46}N_{1,3}$-$Ti_{1,27}$ (Werte aus AED-Daten)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	h k l
9,5	5,02	8,8099	1 0 0
100,0	7,11	6,2283	1 1 0
28,4	10,09	4,4002	2 0 0
10,1	10,10	4,3959	1 0 1
7,7	11,29	3,9377	2 1 0
29,4	11,30	3,9342	1 1 1
4,0	13,40	3,3265	2 0 1
17,5	14,33	3,1147	2 2 0
10,3	14,34	3,1125	2 1 1
2,5	15,23	2,9346	3 0 0
37,3	16,08	2,7832	3 1 0
2,5	16,88	2,6549	2 2 1
14,7	17,67	2,5397	3 0 1
98,6	17,68	2,5384	0 0 2
3,5	18,40	2,4423	3 2 0
40,4	18,41	2,4410	3 1 1
1,2	18,43	2,4384	1 0 2
10,1	19,14	2,3512	1 1 2
7,1	20,50	2,2013	3 2 1
9,9	20,51	2,2002	4 0 0
8,7	20,52	2,1992	2 0 2
2,2	21,17	2,1347	4 1 0
1,6	21,18	2,1337	2 1 2
25,9	21,80	2,0758	3 3 0
2,8	22,45	2,0187	4 0 1
17,6	23,05	1,9689	4 2 0
21,2	23,06	1,9681	4 1 1
14,5	23,06	1,9681	2 2 2
11,6	23,65	1,9217	3 3 1
14,1	24,26	1,8762	3 1 2
1,8	24,83	1,8358	4 2 1
4,0	25,97	1,7604	3 2 2
16,5	26,52	1,7265	5 1 0
1,4	27,11	1,6917	0 0 3
13,7	27,59	1,6645	4 3 1
18,3	27,62	1,6628	5 0 1
9,6	27,62	1,6628	4 0 2
8,5	27,65	1,6612	1 0 3
1,1	28,13	1,6351	5 2 0
4,3	28,14	1,6346	5 1 1
8,3	28,15	1,6340	4 1 2
10,2	28,17	1,6330	1 1 3
17,7	28,66	1,6073	3 3 2
23,6	29,68	1,5569	4 4 0
9,1	29,69	1,5564	5 2 1
11,2	29,70	1,5559	4 2 2
1,0	29,73	1,5545	2 1 3
13,9	30,69	1,5104	5 3 0
3,7	31,18	1,4890	4 4 1
19,1	31,70	1,4671	6 0 0
1,0	32,19	1,4471	6 1 0

Tabelle 50 I-tetragonales Vanadium-Borid-Nitrid $(B_{12})_4B_{0,5}N_{1,5}V_{1,5}$ (Werte aus Pulverdaten eines Mehrlingskristalls)

$I_{beob.}$	$\vartheta_{beob.}$	$d_{beob.}$ [Å]	h	k	l
8	7,1	6,276	1	1	0
6	10,0	4,436	0	1	1
8	11,2	3,967	1	1	1
1	14,3	3,118	2	2	0
			2	1	1
4	16,0	2,794	3	1	0
8	17,6	2,547	0	0	2
10	18,4	2,446	3	1	1
1	19,1	2,354	1	1	2
1	20,5	2,205	4	0	0
			2	0	2
			3	2	1
4	23,0	1,971	4	2	0
			4	1	1
2	23,6	1,924	3	3	1
3	24,2	1,916	3	1	2
3	27,5	1,671	5	0	1
			4	0	2
1	28,6	1,609	3	3	2
1	29,6	1,559	4	4	0
			5	2	1
			4	2	2
4	32,1	1,450	3	1	3
2	33,5	1,396	6	2	0
1	34,0	1,377	5	2	2
			5	4	0

12. Literaturverzeichnis

(1) L.SOSNOVSKI, Elektron Technology 3, (1/2) 15 (1970)

(2) E.P.DOMASHEVSKAYA, N.E.SOLOVJEV, V.A.TEREKHOV und Ya.A. UGAI, J.Less-Common Metals, 47, 189 (1976)

(3) G.S.ZHDANOV und N.G.SEVAST'YANOW, Comt.rend.acad.sci. USSR 32, 432 (1941)

(4) J.L.HOARD und R.E.HUGHES in "The chemistry of boron and its compounds" Seite 25 f. (Herausgeber E.L.Muetterties), John Wiley and Sons, Inc. New York (1967)

(5) V.I.Matkovich, R.F.GIESE Jr. und J.ECONOMY, Z.Kristallogr. 122, 166 (1965)

(6) V.I.MATKOVICH und J.ECONOMY, Acta Cryst., B 26, 616 (1970)

(7) H.C.LONGUETT-HIGGINS und M.de V.ROBERTS, Proc.Roy.Soc. (London), Ser.A 230, 110 (1955)

(8) M.F.HAWTHORNE und A.R.PITOCHELLI, J.Am.Chem.Soc., 82, 3228 (1960)

(9) J.WUNDERLICH und W.N.LIPSCOMB, J.Am.Chem.Soc., 82, 4427 (1960)

(10) F.W.GLASER, D.MOSKOWITZ und B.POST, J.App.Phys., 24, 731 (1953)

(11) J.L.HOARD, R.E.HUGHES und D.E.SANDS, J.Am.Chem.Soc., 80, 4507 (1958)

(12) W.N.LIPSCOMB und D.BRITTON, J.Chem.Phys., 33, 275 (1960)

(13) G.WILL und K.PLOOG, Nature, 251, 406 (1974(

(14) W.WEBER und M.F.THORPE, J.Phys.Chem.Solids, 36, 967 (1975)

(15) W.RICHTER, W.WEBER und K.PLOOG, J.Less-Common Metals, 47, 85 (1976)

(16) A.W.LAUBENGAYER, D.T.HURD, A.E.NEWKIRK und J.L.HOARD, J.Am.Chem.Soc., 65, 1924 (1943)

(17) E.AMBERGER und K.PLOOG, J.Less-Common Metals, 23, 21 (1971)

(18) G.WILL und K.H.KOSSOBUTZKI, Z.Kristallogr., 142, 384 (1975)

(19) C.P.TALLEY, S.LA PLACA und B.POST, Acta Cryst., 13, 271 (1960)

(20) L.V.McCARTY, J.S.KASPER, F.N.HORN, B.F.DECKER und A.E.NEWKIRK, J.Am.Chem.Soc., 80, 2592 (1958)

(21) B.F.DECKER und J.S.KASPER, Acta Cryst., 12, 503 (1959)

(22) E.AMBERGER und W.DIETZE, Z.anorg.allgem.Chemie, 332, 131 (1964)

(23) A.JOLY, Comt.rend., 97, 456 (1883)

(24) R.RIDGWAY, Trans.Am.Elektrochem.Soc., 66, 177 (1934)

(25) H.K.CLARK und J.L.HOARD, J.Am.Chem.Soc., 65, 2115 (1943)

(26) A.C.LARSON und D.I.CROMER, 9th.Intern.Congr.Crystallogr. Kyoto, Japan (1972)

(27) G.WILL und K.H.KOSSOBUTZKI, J.Less-Common Metals, 44, 87 (1976)

(28) E.AMBERGER,M.DRUMINSKI und K.PLOOG,J.Less-Common Metals, 23, 43 (1971)

(29) H.J.BECHER und F.THÉVENOT,410, 274 (1974)

(30) H.L.YAKEL,Acta Cryst.,B 31, 1797 (1975)

(31) A.MATUSCHKA,G.V.,in "Themen zur Chemie des Bors" Seite 191 f. (Herausgeber H.Möllinger),Hüthig Verlag.Heidelberg (1976)

(32) D.E.SANDS und J.L.HOARD,J.Am.Chem.Soc.,79, 5582 (1957)

(33) R.E.HUGHES,C.H.L.KENNARD,D.B.SULLENGER,H.A.WEAKLIEM,D.E.SANDS und J.L.HOARD,J.Am.Chem.Soc.,85, 362 (1963)

(34) J.L.HOARD,D.B.SULLENGER,C.H.L.KENNARD und R.E.HUGHES, J.Solid State Chem.,1, 268 (1970)

(35) D.GEIST,R.KLOSS und H.FOLLNER,Acta Cryst.,B 26, 1800 (1970)

(36) B.CALLMER,Acta Cryst.,B 33, 1951 (1977)

(37) B.PAETZOLD,Chemie in unserer Zeit,9, 67 (1975)

(38) W.BORCHERT,W.DIETZ und H.KÖLKER,Z.angew.Physik,29, 277 (1970)

(39) R.MATTES,J.MAROSI und H.NEIDHARD,J.Less-Common Metals,20, 223 (1970)

(40) S.ANDERSSON und J.O.CARLSSON,Acta Chem.Scand.,24, 1791 (1970)

(41) S.ANDERSSON und B.CALLMER,J.Solid State Chem.,10, 219 (1974)

(42) S.ANDERSSON und T.LUNDSTRÖM,J.Solid State Chem.,2, 603 (1970)

(43) J.O.CARLSSON und T.LUNDSTRÖM,J.Less-Common Metals,22, 317 (1970)

(44) I.HIGASHI,T.SAKURAI und T.ATODA,J.Less-Common Metals,45, 283 (1976)

(45) T.LUNDSTRÖM und L.E.TERGENIUS,J.Less-Common Metals,47, 23 (1976)

(46) P.M.KUNZMANN,Dissertation Cornell University, USA (1973)

(47) W.DIETZE,Dissertation, München (1964)

(48) M.DRUMINSKI,Dissertation, München (1964)

(49) K.PLOOG,J.Less-Common Metals,31, 15 (1973)

(50) I.HIGASHI,T.SAKURAI und T.ATODA,J.Solid State Chem.,20, 67 (1977)

(51) C.P.TALLEY,L.E.LINE und Q.D.OVERMAN,in "Boron Synthesis, Structure and Properties",Proc.of the Conf.on Boron (1959), Plenum Press Inc.,New Yprk, Seite 94 (1960)

(52) J.S.GILLESPIE,J.Am.Chem.Soc.,88, 2423 (1966)

(53) H.A.LIPSITT,Sci.Tech.Aerospace Rept.,4, 18 (1966) zit. nach CA 67, 26775q (1967)

(54) E.AMBERGER und K.PLOOG,J.Less-Common Metals,15, 240 (1968)

(55) K.PLOOG und E.AMBERGER,J.Less-Common Metals,23, 33 (1971)

(56) K.PLOOG,H.SCHMIDT,E.AMBERGER,G.WILL und K.[illegible].KOSSOBUTZKI, J.Less-Common Metals,29, 161 (1972)

(57) K.KROGMANN und H.J.BECHER,Z.anorg.allgem.Chem.,392, 197 (1972)

(58) G.WILL und K.PLOOG,Nature,251, 406 (1974)

(59) J.L.HOARD,S.GELLER,R.E.HUGHES,J.Am.Chem.Soc.,73, 1892 (1951)

(60) J.L.HOARD,R.E.HUGHES und D.E.SANDS,J.Am.Chem.Soc.,80, 4507 (1958)

(61) "International Tables for X-Ray Cristallography",Vol.I, Kynoch Press, Birmingham (1962)

(62) B.F.DECKER und J.S.KASPER,Acta Cryst.,13, 1030 (1960)

(63) M.PICON,P.PICHAT und J.CUEILLERON,Compt.Rend.,258(24), 5877 (1962)

(64) H.J.BECHER,Z.anorg.allgem.Chem.,306, 266 (1960)

(65) H.J.BECHER,Z.anorg.allgem.Chem.,321, 217 (1963)

(66) H.J.BECHER in "Boron",Vol.2,Seite 89 f.,(Herausgeber G.K. Gaulé),Plenum Press Inc.,New York (1965)

(67) H.J.BECHER und H.NEIDHARD,Acta Cryst.,B 24, 280 (1968)

(68) K.KROGMANN und H.J.BECHER,Z.anorg.allgem.Chem.,392, 197 (1972)

(69) K.POLBORN,Dissertation München (1975)

(70) G.WILL und K.H.KOSSOBUTZKI,J.Less-Common Metals,47, 33 (1976)

(71) V.I.MATKOVICH,J.ECONOMY und R.F.GIESE Jr.,J.Am.Chem.Soc., 2337 (1964)

(72) G.WILL,Acta Cryst.,23, 1071 (1967)

(73) G.WILL,Acta Cryst.,B 25, 1219 (1969)

(74) A.J.PERROTTA,W.D.TOWNES und J.A.POTENZA,Acta Cryst.,B 25, 1223 (1969)

(75) V.I.MATKOVICH und J.ECONOMY,Acta Cryst.,B 26, 616 (1970)

(76) R.NASLAIN,A.GUETTE und P.HAGENMÜLLER,J.Less-Common Metals,47, 1 (1976)

(77) J.A.KOHN und D.W.ECKART,Anal.Chem.,32, 296 (1960)

(78) J.A.KOHN und D.W.ECKART,Z.Kristallogr.,116, 134 (1961)

(79) H.NEIDHARD,R.MATTES und H.J.BECHER,Acta Cryst.,B 26, 315 (1970)

(80) S.LA PLACA,I-BINDER und B.POST,J.Inorg.Nucl.Chem.,18, 113 (1961)

(81) B.T.MATTIAS,T.H.GEBALLE,K.ANDRES,E.CORENZWIT,G.W.HULL und J.P.MAITA Sci.,159, 530 (1968)

(82) D.B.SULLENGER et al.,Sci.,163, 935 (1969)

(83) J.S.KASPER,J.Less-Common Metals,47, 17 (1976)

(84) G.T.McCONVILLE,D.B.SULLENGER,R.E.ZIELINSKI und D.U.GUBSER, Phys.Letters,58 A,4, 2457 (1976)

(85) G.HÄGG,Z.Phys.Chem.,Abt.B 12, 33 (1931)

(86) L.E.TOTH,in "Refractory Materials Vol.7 Transition Metal Cabides and Nitrides",Academic Press,London-New York (1971)

(87) N.PESALL,R.E.GOLD und H.A.JOHANSEN,J.Phys.Chem.Solids,29, 19 (1968)

(88) B.T.MATTHIAS,Phys.Rev.,97, 74 (1955)

(89) A.L.GIORGI,E.G.SZKLARZ und T.C.WALLACE,Proc.Brit.Ceram.Soc., 10, 183 (1968)

(90) P.RAUH,Dissertation München (1974)

(91) F.J.SCHIAVONE,U.S.3531678,zit.nach CA 73, 135261p (1970)

(92) H.SCHMIDT,Dissertation München (1972)

(93) C.A.BROWN und A.W.LAUBENGAYER,J.Am.Chem.Soc.,77, 3699 (1965)

(94) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON,Inorg.Synth.,10, 139 (1967)

(95) V.I.MATKOVICH,J.Less-Common Metals,47, 39 (1976)

(96) K.PLOOG,J.Less-Common Metals,35, 131 (1974)

(97) K.PLOOG und M.DRUMINSKI,Kristall und Technik,9,1, 25 (1974)

(98) R.KRANZ,Hamburger Beitrage angew.Mineral.u.Kristallphysik,2, 99 (1959)

(99) V.A.EPEL'BAUM,M.A.GUREVICH und B.F.GRMONT,Zhur.Neorg.Khim.,4, 1398 (1959)

(100) R.S.PEASE,Nature,165, 722 (1950)

(101) H.HEROLD,B.MARZLUF und P.PERIO,Compt.Rend.,246, 1866 (1958)

(102) H.J.MILLEDGE,E.NAVE und F.H.WELLER,Nature 184, 715 (1959)

(103) J.THOMAS Jr.,N.E.WESTON und T.E.O'CONNOR,J.Am.Chem.Soc.,84, 4619 (1962)

(104) C.A.COULSON und R.TAYLOR,Proc.Phys.Soc.,A 65, 815 (1952)

(105) R.H.WENTORF Jr.,J.Chem.Phys.,26, 956 (1957)

(106) R.H.WENTORF Jr.,J.Chem.Phys.,34, 809 (1961)

(107) J.B.CONDON,C.E.HOLCOMBE,D.H.JOHNSON und L.M.STECKEL,Inorg. Chem.,15, 2173 (1976)

(108) H.M.GREENHOUSE,O.F.ACCOUNTIUS und H.H.SISLER,J.Am.Chem.Soc., 73, 5086 (1951)

(109) E.AMBERGER und K.POLBORN,Acta Cryst.,B 31, 949 (1975)

(110) B.POST und F.W.GLASER,J.Chem.Phys.,20, 1050 (1952)

(111) B.F.DECKER und J.S.KASPER,Acta Cryst.,7, 77 (1954)

(112) R.G.FENISH,Trans.Met.Soc.,AIME,236, 804 (1966)

(113) W.P.PEARSON,"Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys",Pergamon Press,New York (1958)

(114) B.POST,F.W.GLASER und D.MOSKOWITZ,Acta Met.,2, 20 (1954)

(115) L.H.ANDERSSON und R.KIESSLING,Acta Chem.Skand.,4, 160 (1950)

(116) H.BLUMENTHAL,J.Am.Chem.Soc.,74, 2942 (1952)

(117) D.MOSKOWITZ,J.Metals,8, 1325 (1956)

(118) K.E.SPEAR und P.W.DILLES,J.High.Temp.Sci.,1, 86 (1969)

(119) H.NOVOTNY und A.WITTMANN,Mh.Chem.,89, 220 (1958)

(120) H.KUDIELKA,H.NOVOTNY und G.FINDEISEN,Mh.Chem.,88, 1048 (1957)

(121) E.AMBERGER und K.POLBORN,Acta Cryst.,B 32, 974 (1976)

(122) K.E.SPEAR,J.Less-Common Metals,47, 95 (1976)

(123) K.E.SPEAR,H.SCHÄFER und P.W.GILLES,J.Less-Common Metals,14, 449 (1968)

(124) S.I.ALYAMOVSKII,V.G.ZAIMULIN,G.P.SHVEIKIN,P,V.GEL'D und H.V. BAUSOVA,Izv.Akad.Nauk.SSR,Neorg.Mater.,11(1), 175 (1975); zitiert CA.82, 178439f (1975)

(125) M.I.AIVAZOV und T.A.STEPASHKINA,Izv.Akad.Nauk.SSR,Neorg. Mater.,11(7), 1223 (1975); zitiert CA.84, 65762d (1976)

(126) J.GEERK,K.G.LANGGUTH,G.LINKER und O.MEYER,IEEE Trans.Magn., MAG-13(1), 662 (1977)

(127) L.F.HOLMSTEDT und D.T.HAWORTH, J.Am.Chem.Soc.,82, 89 (1960)

(128) E.M.FEDNEVA und I.V.KRYUKOVA,Russ.J.Inorg.Chem.,10(9), 1151 (1965)

(129) J.S.BROADLEY und C.TYZACK,RDB(C)TN-118, (1955/59) 1/28; zitiert CA. 5309 (1960)

(130) W.BUCKEL,Vortrag Universität München,9.2.1978

(131) A.E.van ARKEL und J.H.de BOER,Z.anorg.allgem.Chem.,148, 345 (1925)

(132) K.PLOOG,Dissertation,München (1969)

(133) K.H.KOSSOBUTZKI,Dissertation, Bonn (1973)

(134) G.SHELDRICK,Programmsystem SHELX-76 (1975)

(135) AEDABSC-Hilfsprogramm zu SHELX-76 (134) (1975)

(136) W.J.A.M.PETERSE und J.M.PALM,Acta Cryst.,20, 147 (1966)

(137) C.K.JOHNSON,ORTEP-Programmsystem,bearbeitet von E.ELBRAECHTER e.a. (1973) und H.A.GRAF (1975)

(138) B.CALLMER und T.LUNDSTRÖM,J.Solid State Chem.,1, 268 (1970)

(139) J.Y.CANTAREL,H.PASTOR,R.MEYER und G.MONTEL,Plansee Semin. 8,2, 39 (1974)

(140) L.PAULING und B.KAMB,Z.Kristallogr.,112,472 (1959)

(141) L.PAULING,J.Am.Chem.Soc.,69, 542 (1947)

(142) L.PAULING,Acta Cryst. B 32, 3359 (1976)

(143) K.PLOOG,Acta Cryst. B 32, 981 (1976)

(144) L.PAULING,in "the Nature of Chemical Bond",Ithaca,Cornell Univ.Press (1960)

(145) P.RAUH,persönliche Mitteilung (1975)

(146) K.POLBORN,persönliche Mitteilung (1975)

(147) J.H.MURIB,D.HORVITZ und C.A.BONECUTTER,Ind.Eng.Chem.Prod. Res.Develop.,4(4), 273 (1965),nach CA 64, 2999e (1966)

(148) H.E.CARLTON,J.H.OXLEY,E.H.HALL und J.M.BLODER Jr.,2.Int. Conf.on chem.Vap.dep.,209ff (1970)

(150) I.W.THERESKO,in "Handbuch der analytischen Chemie", Fresenius-Jander Ed.,Band IIIa,86,Springer Verlag,Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957)

(151) I.HINZ und H.WIRTH,in "Boron" (Vol.II),Preparations, Properties and Applications,Ed.G.K.GAULE',Plenum Press Inc. New York,S.9 (1965(

(152) K.ABRESCH und E.BÜCHEL,Angew.Chemie 74 (1962) 685

(153) S.V.SYATSILLO,A.M.NIKOL'SKAYA und T.E.MASHKO,Zavodsk.Lab. 29(7),806 (1963),zit.nach CA 59, 10757a (1963)

(154) H.GINSBERG,in:siehe Zit.(150),Band IVb,S.87-89 (150)

(155) E.D.SANDELL,in Chemical Analysis Bd.III,Colorimetric Determination of Traces of Metals 3.ed.,S.929ff,Interscience Publ., New York,London (1959)

(156) M.J.BUERGER,in X-Ray Crystallography,Vd.I,Seite 93ff,John Wiley and Sons,New York, (1962)

(157) G.H.STOUT und L.H.JENSEN,"X-Ray Structure Determination", S.175ff,The Macmillan Company,Collier-Macmillan Limited, London (1968)

(158) M.J.BUERGER,"Kristallographie",S.251,Walter de Gruyter Verlag, Berlin,New York (1977)

(159) E.AMBERGER und H.SCHMIDT,Naturforschung 266,7,641 (1971)

(160) J.L.HOARD und A.E.NEWKIRK,J.Am.Chem.Soc.,82, 70 (1960)

(161) ASTM-KARTEI 8-121 (PARETZKIN,Polytechnical Inst.of Brooklyn (1956)

(162) ASTM-KARTEI 8-118 (PARETZKIN,Polytechnical Inst.of Brooklyn (1956)

Lebenslauf

Honor-Peter Gerster, geboren am 8.11.1949 in Regensburg

Eltern: Severin Gerster, Versicherungskaufmann
Gotelind Gerster, geb. Roll, Lehrerin

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Ausbildung:

1955 - 1959	Volksschule Regensburg
1959 - 1968	Besuch des humanistischen Albrecht-Altdorfer-Gymnasiums in Regensburg
1968	Abitur
1968 - 1974	Studium der Chemie an der Universität München
1970	Diplomvorprüfung
1974	Diplomhauptprüfung (17.1.1974) mit anschließender Diplomarbeit bei Prof. E.Amberger (15.11.1974)
1974 - 1978	Arbeiten an vorliegender Dissertation